

UNIVERSITE DE OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

****

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

N° d'ordre :
N° de série :

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie organique
Option : Chimie organique industrielle

Par : SAIDAT Mustapha

Thème

Etude et développement d'une Bibliothèque orientée objet de calcul de propriétés physiques et thermodynamiques basée sur le concept de contributions des groupes organiques fonctionnels

Soutenu publiquement le : 30/05/2004

Devant le jury composé de :

Mr.	Mohammed Redha OUAHRANI	M.C.	Université de Ouargla	Président
Mr.	Abdessalam Hassen MENIAI	Prof.	Université de Constantine	Examinateur
Mr.	Saci NACEF	M.C.	Université de Setif	Examinateur
Mr.	Salah DOUNIT	M.A.C.C. (Dr.)	Université de Ouargla	Examinateur
Mr.	Touhami LANEZ	M.C.	Université de Ouargla	Rapporteur
Mr.	Mourad KORICHI	M.A.C.C.	Université de Ouargla	Co-rapporteur

2003-2004

ملخص:
إن هذا العمل يهدف إلى إبراز الأهمية والطريقة المتبعة لتصميم مكتبة برامج تعمل لحساب الخصائص الفيزيائية والترموديناميكية، والهدف من هذه المكتبة نابع من الحاجة للعب أدوار أساسية تتمثل في عنصرين هامين هما:، الخدمة و النصيحة.
أما الأول فيعرف على أنه الحاجة إلى إيجاد حلول لمختلف مسائل التصميم والمحاكاة العددية ،في حين أن الثاني يتمثل في اختزال الحلول غير المناسبة.
إن الطريقة المتبعة لذلك تعتمد على عنصرين هامين هما: مفهوم المجموعات المساهمة والبرمجة باستعمال الأهداف الموجهة،في حين أن طريقة المجموعات المساهمة تعتمد في حساب الخصائص على جمع إسهامات المجموعات المكونة للجزيئة، من محاسن هذه الطريقة هو مجال استعمالها الواسع وسرعتها في حساب الخصائص، من جهة أخرى فإن طريقة البرمجة باستعمال الأهداف الموجهة تعتمد على وحدات أساسية تدعى أهداف ،من محاسن هذه الأخيرة قدرتها على تصميم برامج (مكتبات ،برمجيات) قابلة لإعادة الإستعمال وسهلة التسيير والصيانة.
الكلمات الدالة: مكتبات ،أهداف موجهة،المجموعات المساهمة، فورتران 90 .

Résumé :
Dans le cadre du présent travail, nous avons développé et réaliser une bibliothèque regroupant les procédures de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs. L'intérêt de développement de cette bibliothèque provient des besoins pour jouer des rôles essentiels se manifestant par les rôles de service et de conseil. Le rôle de service peut se jouer en cas des besoins pour résoudre les différents problèmes de conception et de simulation, alors que le rôle de conseil permet d'éliminer les solutions non efficaces au problème posé. La méthode de développement de cette bibliothèque est basée sur deux éléments principaux qui sont le concept de contributions des groupes et la structure de programmation orientée objet en tenant compte les possibilités du FORTARN90. Les méthodes de contributions de groupes sont des méthodes qui permettent de calculer les propriétés physiques et thermodynamiques des substances chimiques moyennant un calcul basant sur les contributions de chacun de groupes formant les molécules. Ces méthodes ont l'avantage de la prédiction rapide et du domaine d'utilisation large. D'autre coté, la méthode de programmation orientée objet est une méthode basée sur des entités principales appelées objets. Cette dernière a l'avantage de la création des programmes (Bibliothèques et Logiciels) réutilisables, facile à gérer et à maintenir.
Mots clés : Bibliothèque, Orientée objet, Contributions de groupes, FORTRAN 90.

Abstract :
This work highlight the interest and method used to develop a library to calculate physical and thermodynamic properties. Thus, the interest rises from the needs to play two essentials roles consisting of service and advise roles. The service role can be carried out to solve simulation and conception problems, whereas the advice role allows to eliminate non efficient solutions. The method of development is based on two main elements, are group contributions concept and object oriented programming method taking in account possibilities of FORTRAN 90. The group contributions method, in order to calculate properties is based on sum up of the group contributions constituting the molecule. These methods have the advantages of fast prediction and large using domain. In the other hand, object oriented programming method is known as a method based on main entities called objects. This method has the advantage to create reusable, easy to manage and to maintain programs (Libraries and Software)
Keywords : Libraries, Object oriented, Group contributions, FORTRAN 90.

Remerciements

Tout d'abord :

Merci à dieu

Je tiens à remercier vivement mon promoteur Dr. LANEZ Touhami maître de conférence à l'université de Ouargla, qui a accepté de m'encadrer et de diriger ce travail.

Je tiens à remercier également mon co-promoteur Dr. KORICHI Mourad maître assistant chargé de cours à l'université de Ouargla, qui m'a aider beaucoup et qui n'a épargné aucun effort pour me diriger le long de ce travail.

Je voudrais aussi remercier et exprimer mes reconnaissances aux messieurs les membres de jury :

- Dr. OUAHRANI Mohamed Redha maître de conférence à l'université de Ouargla comme président de jury.
- Dr. MENIAI Abdessalam Hassen professeur à l'université de Constantine comme examinateur.
- Dr. NACEF Saci maître de conférence à l'université de Setif comme examinateur.
- Dr. DOUNIT Salah maître assistant chargé de cours à l'université de Ouargla comme examinateur.

Toute ma reconnaissance à M. GHERRAF Noureddine pour son aide.

Je remercie aussi :

- Tous mes enseignants.
- Tous mes encourageants.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- Mon père pour ses sacrifices, sa patience et son encouragement.
- Ma belle-mère en reconnaissance pour sa pitié et sa patience.
- Mes frères et sœurs chacun par son nom.
- Toute ma famille.
- Tous mes amis.

Mustapha

Liste des tableaux

Tableau **Page**

Liste des Figures

Figures **Page**

Liste des équations

Equation **Page**

Nomenclateurs

a : Paramètres correctifs aux équations de (II.36) jusqu'à (II.40)

a : Constante de corrélation à l'équation (II.41)

A : Constante de l'équation de Kurata et Isida à l'équation (II.15)

A : Constante à l'équation (II.17)

A_i : Contribution de groupe à l'équation (II.14)

b : Paramètre correctif aux équation (II.36) et (II.40)

b_i : Constante de contributions de groupes à l'équation (II.18)

B : Constante de l'équation de Kurata et Isida à l'équation (II.15)

B : Constante à l'équation (II.17)

B_i : Contribution de groupe à l'équation (II.14)

C : Constante à l'équation (II.20) (dépend du groupe polaire constituant pour la catégorie (B)

C_i : La valeur de contribution de groupe (i) à l'équation (I.3)

C_i : Contribution de groupe à l'équation (II.14)

C_i : La contribution du groupe (i) de premier ordre à l'équation (II.22)

C_f : Symbole décrit la famille chimique à l'équation (I.1)

D_j : La contribution du groupe (j) de deuxième ordre à l'équation (II.22)

d_m : Le moment déplaire.

f_{1i} : Fonction caractérisant les équations du bilan massique à l'équation (I.4)

f_2 : Fonction caractérisant l' équations du bilan énergétique à l'équation (I.5)

$f(p)$: Fonction de la propriété à l'équation (I.3)

$f(x)$: Fonction de la propriété à l'équation (II.22)

F : Débit de la charge en K.mol/h aux équations (I.4) et (I.5)

F : Fonction de la propriété à l'équation (II.41)

g : Le nombre de groupe constituant à l'équation (II.20)

g_{2i} : Fonction caractérisant les équations de constante d'équilibre à l'équation (I.6)

g_3 : Fonction caractérisant l'enthalpie du liquide à l'équation (I.7)

g_4 : Fonction caractérisant l'enthalpie de vapeur à l'équation (I.8)

G : Le nombre total de groupes constituent le composé à l'équation (II.20)

h : L'enthalpie du liquide en KJ/h à l'équation (I.5) et (I.7)

h_{1i} : La contribution du groupe (i) de premier ordre de l'enthalpie de formation à l'équation (II.28)

h_{2j} : La contribution du groupe (j) de deuxième ordre de l'enthalpie de formation à l'équation (II.28)

h_F : L'enthalpie de la charge à l'équation (I.5)

hv_{1i} : La contribution du groupe (i) de premier ordre de l'enthalpie de vaporisation à l'équation (II.29)

hv_{2j} : La contribution du groupe (j) de deuxième ordre de l'enthalpie de vaporisation à l'équation (II.29)

K_i : Le constant d'équilibre du constituant (i) à l'équation (I.6)

L : Le débit du liquide en Kmol/h à l'équation (I.5)

m_s : Symbole décrit la structure moléculaire à l'équation (I.1)

M : Le nombre de composés à l'équation (II.19)

M_j : Le nombre de groupes du type (j) de deuxième ordre dans le composé à l'équation (II.22)

M_j : Le nombre de contributions atomiques du type (j) de deuxième ordre à l'équation (II.23) jusqu'à (II.33)

M_w : Le poids moléculaire en g/mol

n_A : Le nombre total des atomes aux équations (II.5) et (II.39)

n_i : Le nombre de groupes (i) à l'équation (I.3)

n_i : Le nombre de groupes (i) à l'équation (II.13)

n_{ij} : Le nombre des unités structurelles relatives des groupes ne contient pas des atomes de carbone aux équation (II.41) jusqu'à (II.45)

N : Le nombre de type des groupes constituent la molécule à l'équation (I.3)

N_{ai} : Le nombre de sous-contributions de type (i) aux équations (II.11) et (II.12)

N_{bi} : Le nombre de sous-contributions de type (i) aux équations (II.11) et (II.12)

N_{ci} : Le nombre de sous-contributions de type (i) à l' équations (II.11)

N_{di} : Le nombre de sous-contributions de type (i) à l' équations (II.11)

Nc : Le nombre des atomes de carbone concernant les n-Alcanes aux équations (II.16) et (II.17)

Ni : Le nombre de groupes de type (i) aux équations (II.2) jusqu'à (II.9)

Ni : Le nombre de groupes du type (i) aux équations (II.18).

Ni : Le nombre de groupes du type (i) de premier ordre à l'équation (II.22) jusqu'à (II33)

Nk : Le nombre de contributions des groupes du type (k) de premier ordre aux équations (II.34) et (II.35)

Nr : Le nombre de cycles constituent le composé aux équations (II.34) et (II.35)

OF : Fonction objective aux équations (II.1) , (II.19) et (II.21).

P : Symbole décrit une propriété quelconque aux équations (I.1) et (I.3)

p : Indice réfère à une propriété primaire à l'équation (I.1)

P : La pression en bar.

P : Dénote le nombre (g) du groupes polaires constituent le composé (égale à zéro pour les composés non polaires) à l'équation (II.20)

Pc : La pression critique en bar

Pc^* : La pression critique supposée en bar.

Pc_{1i} : La contribution de la pression critique de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.26)

Pc_{2i} : La contribution de la pression critique de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.26)

Psol : Le paramètre de la solubilité.

r_g : Le nombre de groupes (g) à l'équation (II.20)

S : Indice réfère à une propriété secondaire à l'équation (I.2)

SD : Déviation standard

sm : La structure moléculaire

T : La température en kelvin.

Tb : La température d'ébullition en kelvin

t_{b1i} : La contribution de la température d'ébullition de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.23)

t_{b2j} : La contribution de la température d'ébullition de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.23)

Tc : La température critique en kelvin.

Tc^* : La température critique supposée en kelvin.

$Tc^{'}$: La contribution de groupe de la température critique à l'équation (II.43)

t_{c1i} : La contribution de la température critique de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.25)

t_{c2j} : La contribution de la température critique de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.25)

Tc_i^{exp} : La température critique expérimentale du composé (i)

Tc_i^{est} : La température critique estimée du composé (i)

T_f : La température de fusion en kelvin.

TLV-TWA : Le temps approximatif mesuré pour une période de 8 heures d'un jour de travail ou de 40 heures d'une semaine de travail pendant l'exposition aux polluantes.

Tm : La température de fusion.

t_{m1i} : La contribution de la température de fusion de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.24)

t_{m2j} : La contribution de la température de fusion de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.24)

V : Débit de vapeur en Kmol/h aux équations (I.4) et (I.5)

V_{1i} : La contribution du volume molaire du liquide de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.32)

V_{2j} : La contribution du volume molaire du liquide de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.32)

Vc : Le volume critique en Cm^3/mol.

Vc_{1i} : La contribution du volume critique de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.27)

Vc_{2j} : La contribution du volume critique de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.27)

V_L : Le volume molaire du liquide à 298.15 K en Cm^3/mol.

Vm : Le volume molaire du liquide à 298.15 K en Cm^3/mol.

W : Constante à l'équation (II.22), cette constante égale à (0) en cas de prédiction de premier ordre et égale à (1) en cas de prédiction de deuxième ordre.

W : Le facteur acentrique.

w_{1i} : La contribution du facteur acentrique de groupe de premier ordre du type (i) à l'équation (II.31)

w_{2j} : La contribution du facteur acentrique de groupe de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.31)

X : Quantité décrit un tableau contient les fractions des composés constituent le mélange à l'équation (I.1). Cette quantité égale à (1) en cas des composés purs

X : La fraction du liquide aux équations (I.6) et (I.7)

X : Le nombre des cellules constitutives de l'équation de Kurata et Isida. Equation (II.15)

X_i : La fraction du composé (i) à la phase liquide. Equation (I.4)

Y : La fraction du vapeur aux équations (I.6) et (I.8)

y_i : La fraction du composé (i) à la phase vapeur . Equation (I.4)

Z_i : La fraction du composé (i) à la charge. Equation (I.4)

Symboles Grecques :

α : Constante dépend du groupe polaire pour la catégorie (A) à l'équation (II.20)

$\Delta H^0_{f,\,298}$: Enthalpie standard de formation à 298 K en KJ/mol.

ΔH_f : Enthalpie de Fusion en KJ/mol.

ΔH_{vb} : Enthalpie standard de vaporisation en KJ/mol.

$\Delta G^0_{f,298}$: Energie libre de Gibbs à 298 Ken KJ/mol.

$\Delta_{ij}^{(1)}$: Le paramètre de l'unité structurelle du paire contenant un groupe (i) et un atome voisin (j) à l'équation (II.41)

$\Delta_k^{(0)}$: Le paramètre de l'unité structurelle relative du groupe du type (k) qui ne contient pas un atome de carbone à l'équation (II.41)

ΔP_{cj} : La contribution de la pression critique de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.35)

ΔP_{ck} : La contribution de la pression critique de premier ordre du type (k) à l'équation (II.35)

Δt_{cj} : La contribution de la température critique de deuxième ordre du type (j) à l'équation (II.34)

Δt_{ck} : La contribution de la température critique de premier ordre du type (k) à l'équation (II.34)

θ Une propriété quelconque.

$\eta_{l\mathrm{Ai}}$: La contribution de la viscosité liquide de type (A) à l'équation (II.12)

$\eta_{l\mathrm{Bi}}$: La contribution de la viscosité liquide de type (B) à l'équation (II.12)

η_L : La viscosité liquide en cp.

Ω_g : La contribution de TLV-TWA de groupe (g) à l'équation (II.20)

$\sum$: Symbole de sommation.

Abréviations :

BProPT : Bibliothèque de Propriétés Physiques et Thermodynamiques.

AAE : Average Absolute Error. $AAE = \frac{1}{N}\sum\left|y_{est} - y_{\exp}\right|$

AAPE : Average Absolute Percent Error. $AAPE = \frac{1}{N}\sum\frac{\left|y_{est} - y_{\exp}\right|}{y_{\exp}}\times 100\%$

CAPE : Computer Aided Process Engineering.

P.O.O : Programmation orienté objet.

SD : Standard Deviation. $SD = \sqrt{\sum\left(y_{est} - y_{\exp}\right)^2 / N}$

TLV-TWA : Threshold Limit Value-Time Weighted Average.

UML : Unified Modelling Language.

Sommaire

Introduction

Introduction générale

L'utilisation des logiciels de simulation pour la conception et l'analyse des procédés est devenue une démarche courante à l'échelle industrielle et à la recherche scientifique. Ces simulateurs de procédés ont pour objectif de résoudre les équations de bilans et de définir les courants inconnus dans les procédés. Ils sont composés essentiellement de :

1. Base de données de constituants chimiques.
2. Serveur de propriétés.
3. Bibliothèques des opérations unitaires.
4. Solveur numérique.

La bases de données et le serveur de propriétés sont considérés comme étant le cœur d'un système de simulation de procédés.

L'obtention des valeurs de propriétés peut se faire :

1. A partir des données expérimentales.
2. A partir des méthodes de prédiction fiables.

Il n'est pas possible toujours de trouver des valeurs expérimentales qui couvrent un domaine large de conditions opératoires des procédés et il n'est pas possible toujours de les mesurer en cas de besoins. Pour cette raison plusieurs méthodes d'estimation ont été proposées, parmi lesquelles on peut citer les méthodes basées sur le concept de contributions des groupes.

La remarque la plus importante est que ces méthodes basées sur des corrélations mathématiques et utilisent les valeurs de contributions de plusieurs groupes. Donc, il n'est pas possible de calculer les propriétés désirées manuellement car cette opération prend beaucoup de temps. Pour cela il fallait les mettre sous forme de programmes (Bibliothèques ou des logiciels) pour faciliter le calcul.

Vu la diversité de l'industrie d'une part et le souci de rendre le domaine d'utilisation d'un logiciel plus large, le développement d'une bibliothèque orientée-objet de propriétés est un intérêt capital.

L'objectif de ce travail est de développer une bibliothèque de procédures de calcul de propriétés physiques et thermodynamiques basés sur les méthodes de contributions des groupes organiques et la programmation orientée objet.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation et Promotions des Ressources Sahariennes (LVPRS) de l'université de Ouargla et plus particulièrement dans l'équipe de recherche Analyse Fonctionnelle des Procédés. Il repose sur quatre chapitres principaux qui sont :

1. Le premier chapitre, intitulé **Terminologies et position du problème,** est consacré pour à la présentation des terminologies de base utilisées pour réaliser ce travail ainsi que la présentation du but de développement des bibliothèques.
2. Le deuxième chapitre, intitulé **analyse bibliographique et description des méthodes de contributions**, est destiné à la description des différentes méthodes de contributions de groupes utilisées pour développer la bibliothèque.
3. Le troisième chapitre intitulé, **Implémentation**, représente la partie pratique de ce travail. Il décrit les détailles de la méthode suivie pour construire les différentes classes ainsi que la méthode d'implémentation informatique de procédures mises en ouvre pour développer la bibliothèque.
4. Le quatrième chapitre intitulé, **Résultats et discussion**, représente les tests de la bibliothèque.

A la fin de ce mémoire une ***conclusion générale*** représentant le résumé de ce travail est donnée. ***Certaines*** voies de recherche sont proposées comme ***perspectives*** à ce travail.

Chapitre I

Chapitre I

Terminologies et position du problème

I.1-Introduction :

Ce chapitre repose sur deux volets importants :

1. La définition des différentes terminologies utilisées dans ce travail.
2. La position du problème autrement dit la présentation du but de développement de la bibliothèque.

I.2-Terminologies :

Dans cette section nous essayons de projeter la lumière d'un côté sur les propriétés physiques et thermodynamiques ; de point de vue leur classification ainsi que la description des différentes techniques utilisées pour estimer ces propriétés principalement les méthodes basées sur le concept de contributions des groupes organiques fonctionnels ; et de l'autre côté sur la modélisation et la programmation orientée objet.

I.2.1- Propriétés physiques et thermodynamiques :

I.2.1.1- Classification :

Les propriétés physiques et thermodynamiques des composés purs et des mélanges peuvent être classées en terme de propriétés implicites et propriétés explicites.

I.2.1.1.1- Propriétés implicites :

Ce type de propriétés n'a pas de modèle mathématique de prédiction. Cela signifie que les valeurs des propriétés ne peuvent être obtenues qu'expérimentalement seulement.

I.2.1.1.2 Propriétés explicites :

Dans ce type de propriétés, la détermination des valeurs est réalisée suivant deux méthodes d'estimation :

1. Les modèles de prédiction mathématique.
2. Les mesures expérimentales.

Les propriétés explicites peuvent se repartir en deux classes :

a- Propriétés primaires :

Ces propriétés dépendent seulement de la structure moléculaire. Comme exemple on peut citer les constantes critiques (TC, PC et VC), les points d'ébullition (TB) et de fusion (TFP)

b- Propriétés secondaires :

Dans ce type, la propriété dépend d'autres propriétés explicites ou implicites en plus des variables comme la température, la pression et les compositions. Comme exemple on cite la capacité calorifique et la viscosité liquide.

Les équations caractéristiques de ces deux types de propriétés peuvent être écrites comme suit [1] :

$$p_p = f\left(c_f, m_s, X\right) \quad \textbf{(I.1)}$$

$$p_s = f\left(p, T, P, X\right) \quad \textbf{(I.2)}$$

Le schéma décrivant la précédente classification est illustré dans la figure (I.1)

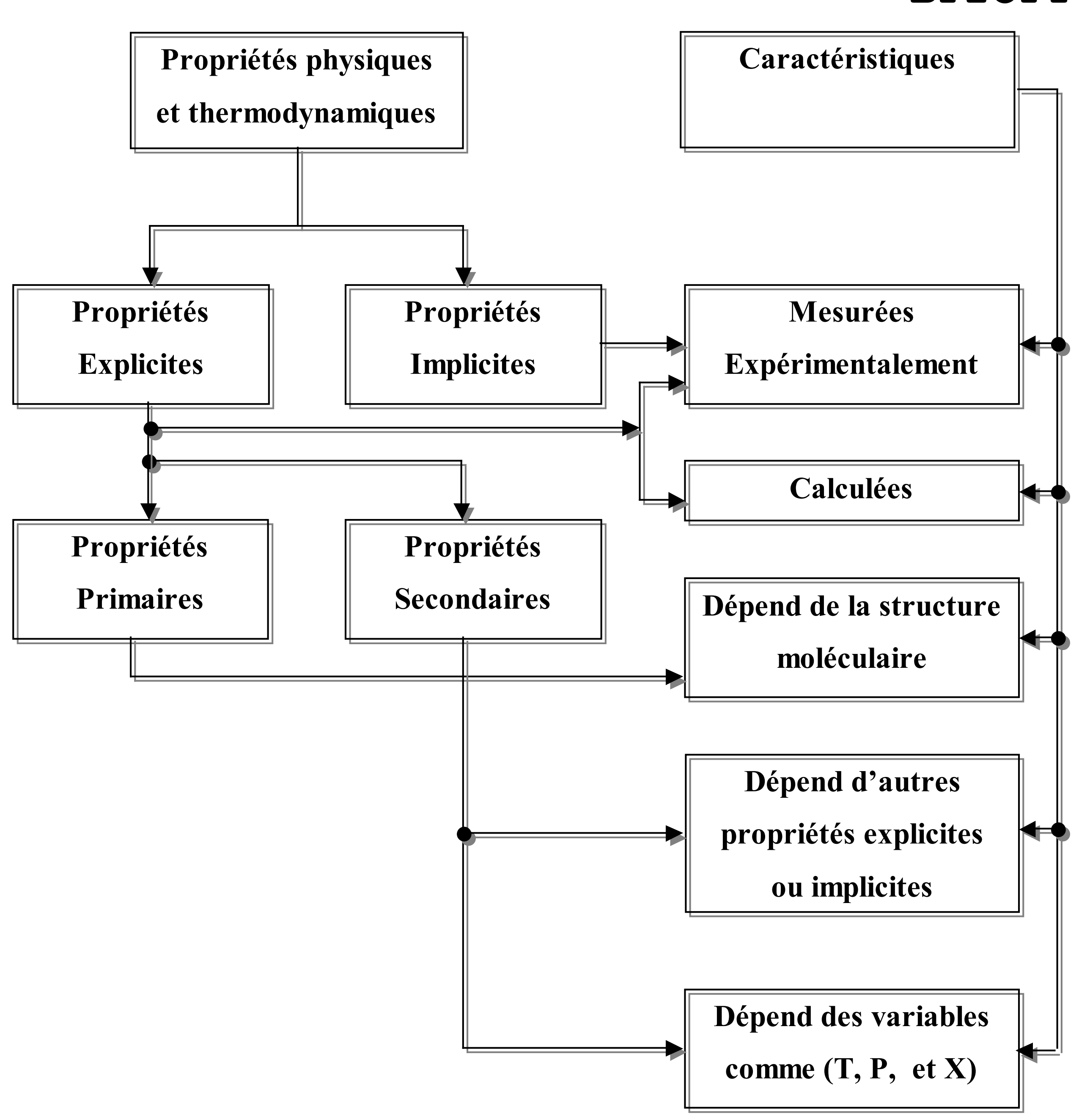


Figure (I-1) : schéma de la classification des propriétés physiques et thermodynamiques

I.2.1.2- Classification des méthodes d'estimations :

La classification des méthodes d'estimation de propriétés a comme objectif le recensement et l'arrangement des différentes techniques d'évaluation selon leur principe, leur condition de calcul et leur domaine d'utilisation. Cette classification nous permet de déterminer aisément la position des différentes techniques utilisées pour réaliser ce travail.

Donc, les méthodes d'estimation des propriétés peuvent se classer en terme de :

I.2.1.2.1- Méthodes de référence :

Ce sont des méthodes qui peuvent vérifier une théorie ou valider d'autres méthodes approximatives ou plus simples. On peut citer parmi ces méthodes :

- Les méthodes basées sur la mécanique quantique.
- Les méthodes basées sur la mécanique moléculaire.
- Les méthodes basées sur la simulation moléculaire.

Ces méthodes présentent une haute précision, cependant il est observé récemment que le nombre de propriétés étudiées par ces méthodes ainsi que leurs domaines d'utilisation sont tous limités. En plus, leur application à la conception de produits et de procédés s'avère négligeable.

I.2.1.2.2- Méthodes approximatives :

Ce sont des méthodes résultantes d'une régression de quelques données expérimentales. Elles peuvent être classées en deux catégories :

a- Méthodes approximatives semi-empiriques :

Ce type de méthodes comprend :

- Les méthodes basées sur la théorie des états correspondants.
- Les méthodes basées sur la topologie et la géométrie.
- Les méthodes basées sur l'addition de contributions des atomes/liaisons /groupes des molécules.

Les méthodes basées sur l'addition sont les plus utilisées dans les processus de conception de produits et de procédés, les méthodes basées sur la topologie et la géométrie ont le domaine d'application le plus vaste, alors que les méthodes basées sur le principe des états correspondants sont les plus précises mais limitées dans les applications.

b- Méthodes approximatives empiriques :

Ce sont des méthodes obtenues à partir de la corrélation des données expérimentales. Le domaine d'application de ces méthodes couvre les propriétés primaires et secondaires. Il est à noter aussi que ces méthodes sont applicables à la conception des procédés biochimiques et environnementaux.

Le schéma décrivant la précédente classification est représenté dans la figure (I.2)

I.2.1.3- Choix de la méthode d'estimation :

Le choix de la méthode d'estimation de propriétés repose sur plusieurs facteurs essentiels, parmi lesquels on cite la sensibilité. Comme exemple de la sensibilité des concepts aux valeurs des propriétés, soit la séparation réactive de méta et para-xylène. Le mélange dans la réaction est constitué des composés suivants : le di–tertio butyle benzène, le méta-xylène, le tertio butyle méta-xylène, le tertio butyle benzène, le benzène et le para-xylène. Pour calculer l'équilibre chimique et phasique simultanément il est nécessaire de calculer les propriétés critiques, l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie standard de formation dans des conditions spécifiques de température et de pression. Les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard de formation et de l'énergie libre de Gibbs concernant le di–tertio butyle benzène, le tertio butyle méta-xylène et le tertio butyle benzène ne sont pas disponibles dans les banques de données. Par l'utilisation des méthodes d'estimations comme la méthode de Joback et Reid [2] et la méthode de Constantinou et Gani [3], la valeur de l'enthalpie de formation à 298 K pour le di–tertio butyle benzène , a été trouvée égale à –29.84 kJ/mol K (valeur par Joback et Reid [2]) et –27.82 kJ/mol K (valeur par Constantinou et Gani [3]).

La variation de la valeur de cette propriété par un taux de 5% modifie la constante d'équilibre par un taux supérieur de 20% et la même chose pour les autres composés. Cette déférence entre ces valeurs recommande une grande attention du choix de la méthode d'estimation[1].

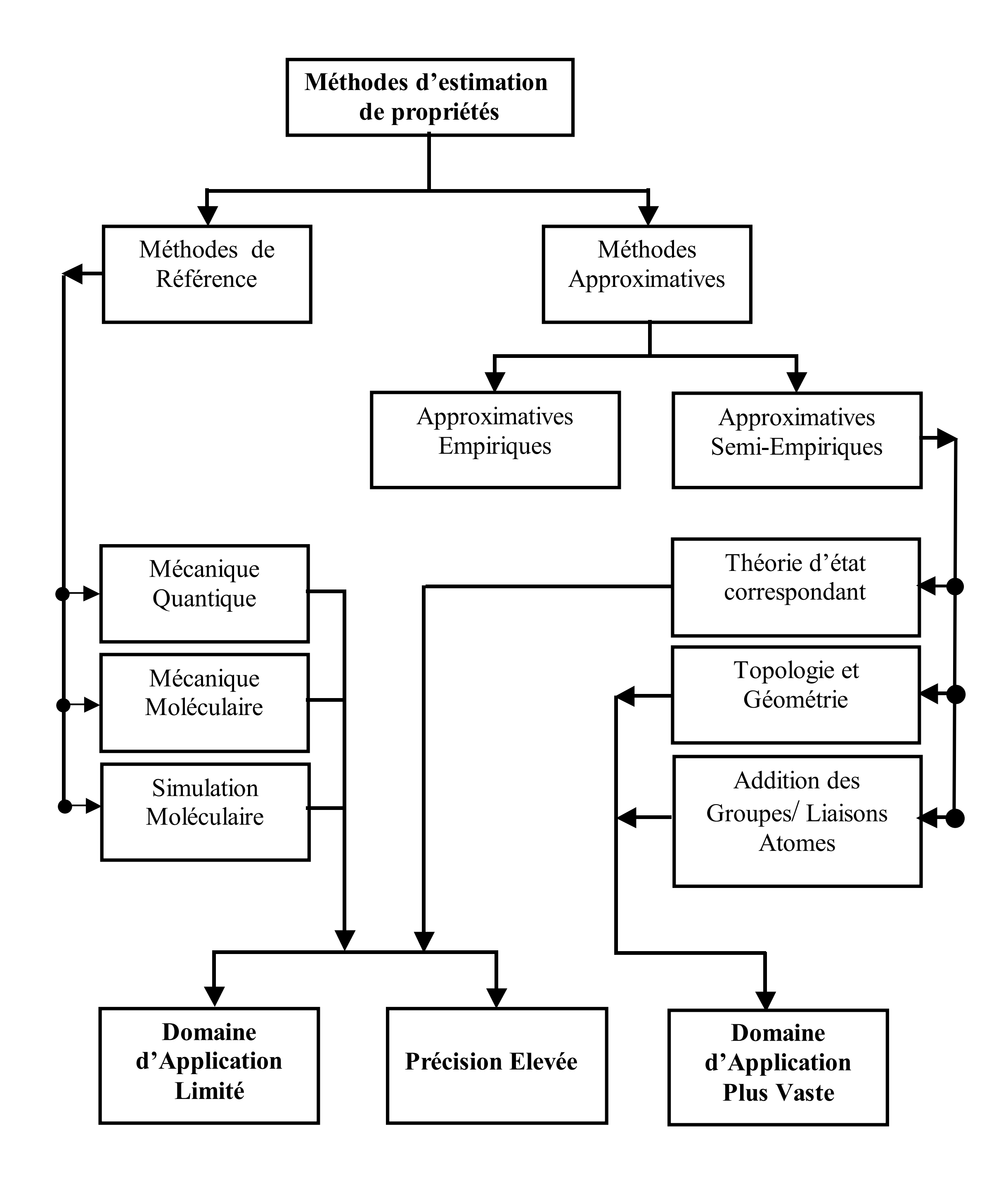


Figure I-2 : Schéma représente la classification des méthodes d'estimation des propriétés

I.2.1.4- Méthodes de contributions de groupes :

Les méthodes de contributions des groupes, appelées aussi groupes équivalents, sont des méthodes basées, pour calculer les propriétés, sur l'addition de groupes constituants la molécule. La règle d'addition a été la première méthode (technique) proposée pour estimer les valeurs de propriétés des composés désirés. En principe et à l'exception de la masse moléculaire d'un composé qui est égale à la somme des masses atomiques de ses constituants, toutes les autres propriétés, physiques, thermodynamiques, transports, optiques, électriques, et toxiques sont affectées plus ou moins par leurs constituants. Cependant, il est possible de dire qu'il y a des propriétés qui obéissent à la loi d'addition, c'est à dire, des propriétés presque additives toutes en dépendant du choix des constituants[4].

En effet, le choix de constituants (groupes, atomes, liaison,…etc.) a une grande influence sur la technique d'estimation. Donc une telle méthode de contribution des atomes/liaisons/groupes est dite satisfaisante si la plupart des valeurs numériques des données expérimentales peuvent être reconstituées par la sommation des valeurs de contributions de cette méthode. De cela les méthodes basées sur l'addition de contributions des liaisons sont dites satisfaisantes si la majorité des valeurs numériques de propriétés peut être obtenue par la sommation de contributions des liaisons individuelles. En principe, toutes les liaisons ont les mêmes contributions, mais il y a des méthodes qui classent les liaisons selon les déférents types de contribution. Comme exemple on peut citer la contribution d'une liaison singulière, d'une double liaison, d'une triple liaison et d'une liaison aromatique. Beaucoup plus, les liaisons peuvent être spécifiées selon le type des atomes de carbones (carbone primaire, secondaire ou tertiaire). La distinction entre les différents types des liaisons, peut être déterminé à travers quelques variables de la structure moléculaire. Les variables sont déterminées elles même par la structure moléculaire. A titre d'exemple on considère l'indice de connectivité qui représente le schéma d'addition des liaisons. Cet indice est définit, en premier lieu, par la classification de toutes les liaisons (C-C) dans les hydrocarbures suivant le type (m, n) ensuite de donner des poids pour chaque contribution de liaison. Il en résulte dix possibilités de types des liaisons qui sont : (1, 1), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 2), (2, 3), (2, 4), (3, 3), (3, 4), (4, 4). La molécule est représentée donc par un nombre unique à savoir l'indic de connectivité. Les deux éléments, à savoir l'indice de connectivité et la somme de contributions des liaisons, ont été utilisés dans la corrélation des propriétés physiques.

L'équation caractéristique concernant les méthodes additives peut être écrite sous la forme suivante :

$$f(P) = \sum_{i}^{N} n_i c_i \qquad \textbf{(I.3)}$$

Toutefois, malgré leur rapidité en ce qui concerne le calcul des propriétés et qui ne demande pas des efforts exceptionnels, plusieurs méthodes parmi celles-ci sont incapables de distinguer entre les isomères et ont un domaine d'utilisation limité à cause de la simplicité de représentation de la structure moléculaire.

I.2.2- Modélisation et programmation orientée objet :

Lors de la conception des bibliothèques et des logiciels modernes les développeurs ou les programmeurs doivent assurer dans la mesure de possible les critères essentiels suivants :

- La réutilisation : possibilité d'utiliser un logiciel ou des parties ou modules du logiciel pour résoudre d'autres problèmes ou pour construire de nouveaux logiciels.
- L'extensibilité : un logiciel doit être s'agrandir et doit pouvoir s'adapter facilement lors de changement de sa spécification.
- La compatibilité : les logiciels peuvent être combinés les uns avec les autres[5].
- L'efficacité : temps d'exécution et taille mémoire optimales[6].

Dans les années passées et jusqu'à la fin des années 90, tous les programmes développés ont été des programmes procéduraux, c'est à dire, des programmes développés suivant l'équation de Wirth [6] :

Structure de Données + Procédures = Programme

Il est à noter que la programmation selon cette équation ne vérifie pas les critères précédents et les programmes développés ont tendance à être difficiles à gérer, à maintenir et à évoluer. Face à ce problème, les développeurs ont analysé la situation et ils sont arrivés aux résultats suivants [7] :

- Les programmes ont été défectueux, bourrés d'erreurs, non fiables et coûteux.
- Le budget des projets de construction et de maintenance a été toujours dépassé.
- Les programmes ont été toujours commercialisés en retard.

A la lumière de tous ces problèmes, elle apparaît une nouvelle structure de programmation appelée « la programmation orientée objet ». Cette nouvelle technique repose sur deux éléments essentiels[7] :

- La modélisation par objet.
- La programmation orientée objet.

I.2.2.1- Modélisation par objet :

La modélisation par objet, est un ensemble de concepts destinés à décrire des objets et leur associations[8]. L'objectif de la modélisation est de fournir une abstraction significative au monde réel. Cette abstraction doit être plus simple que le monde réel et doit aussi le refléter le plus précisément que possible, afin que nous puissions utiliser le modèle pour prévoir le comportement des choses du monde réel. Un modèle qui ne s'avère plus simple que la chose qu'il représente n'est pas d'une grande utilité. Donc la conception orientée objet consiste à élaborer des bons modèles en utilisant un langage de modélisation[7]. Le langage de modélisation est l'aspect le moins important de la conception et de l'analyse orientée objet. Un langage de modélisation ne représente rien de plus qu'une convention concernant la façon dont nous allons dessiner notre modèle sur les papiers. Les programmeurs et les acteurs de l'industrie ont mis un accord sur un langage de modélisation appelé **UML**. Ce dernier représente l'abréviation de l'expression anglaise « **U**nified **M**odeling **L**anguage» [7].

Il est à noter que le langage UML rassemble plusieurs termes de modélisation. Les différents termes qui nous intéressent dans cette étude sont le diagramme de classe et la relation d'utilisation.

I.2.2.1.1- Diagramme de classe :

Le diagramme de classe permet de représenter la structure statique d'une classe, de modéliser la structure des données manipulées et de recenser les opérations qui seront effectuées sur ces données[9].

En UML, une classe se représente par un rectangle vertical divisé en trois sections (fig. I-3).

- La section supérieure est réservée au nom de la classe.
- La section moyenne est réservée aux attributs de la classe.
- La troisième section est réservée aux opérations (méthode ou procédure) de la classe.

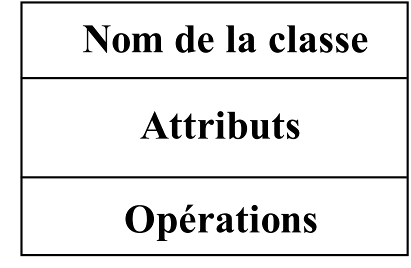


Figure I-3 : Schéma représente la structure d'une classe

La classe est définie donc comme étant la description d'un ensemble d'objets qui partagent les mêmes attributs et les mêmes méthodes.

a. Attributs :

Les attributs d'un objet qui apparaissent dans sa structure de données sont associés à des domaines de valeurs. Le domaine d'un attribut est une classe primitive ou non. Comme classes primitives on rencontre l'entier, le réel,…etc. qui sont aussi appelées des attributs intrinsèques. D'un autre côté, un attribut non primitif est une construction formée par une ou plusieurs attributs primitifs ou non, hétérogènes ou non[8].

b. Méthodes :

Les méthodes permettent de décrire des aspects dynamiques d'un objet, c'est-à-dire, son comportement. Une méthode peut être une procédure ou fonction qui agit sur l'état de l'objet[8].

I.2.2.1.2- Relation d'utilisation :

Une relation d'utilisation entre classes signifie qu'une instance de la classe source comprend également le comportement décrit par la classe de destination. On la représente en traçant une ligne fléchée de la classe source vers la classe de destination. L'exemple suivant illustre cette relation[9] :

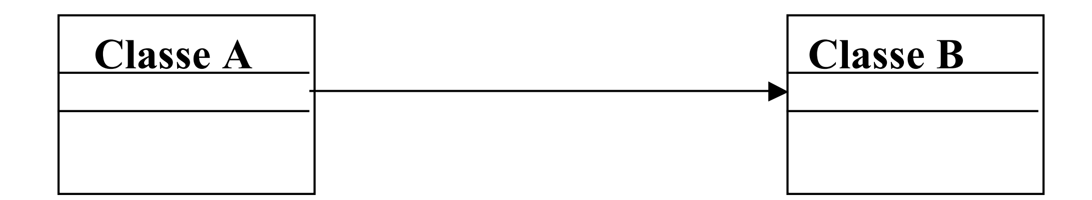


Figure 1.4 : Schéma représente la notion de la relation d'utilisation.

I.2.2.2- Programmation orientée objet (POO):

La programmation orientée objet est une méthode fondée sur des entités principales ayant des propriétés communes, appelées objets[5].

Les différents termes définissants la programmation orientée objet sont les suivants :

I.2.2.2.1- Objet :

Un objet est un ensemble, composé de structure de données, généralement privées dont l'utilisateur n'a pas l'accès directement[5] et d'opérations (qu'on appelle aussi procédures, fonctions ou méthodes) agissantes sur ces données [6]. Par analogie à l'équation de Wirthe, on pourrait dire que l'équation de la programmation orientée objet s'écrit sous la forme[6] :

$$\textit{Méthodes} + \textit{Données} = \textit{Objet}$$

Le fonctionnement de l'objet est déterminé par le principe d'abstraction et respecte les règles suivantes[5] :

- Un objet n'est accessible que par un ensemble d'opérations visibles.
- Seul l'objet est responsable de la manière dont les actions sont effectuées.
- La mise en ouvre des opérations attachées à un objet est cachée.

Autrement dit, un objet est un ***groupe de données structurées caractérisé par un identifiant unique*** représentant le monde réel (fig. I-5).

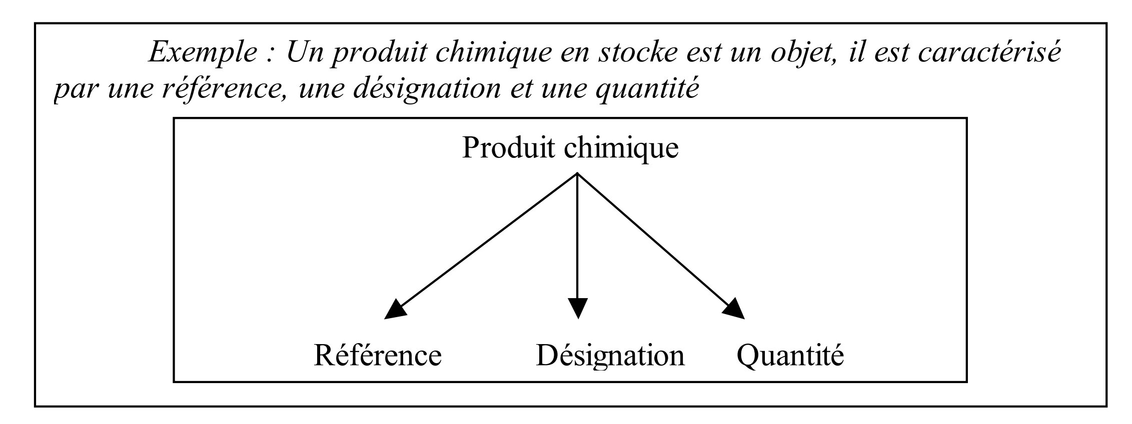


Figure I.5 : Schéma illustre la notion d'un objet.

Référence, désignation et quantité sont les attributs de l'objet du type *Produit Chimique*. L'objet est manipulé par des procédures appelées ***méthodes*** qui sont caractérisées par des en-têtes définissant leur nom les paramètres d'appel et de retour pour chacune d'elle.

Exemple : Nous pouvons définir comme méthodes de l'objet Produit Chimique

- *SortieProd_Chim :Méthode permettant de diminuer la quantité en stock.*
- *EntreeProd_Chim : Méthode permettant d'augmenter la quantité en stock.*

Figure I.6 : Schéma illustre la notion d'une méthode

I.2.2.2.2- Encapsulation :

La fusion d'un bloc de code et d'un bloc de données est un nouveau concept, celui d'***encapsulation***. Cette dernière signifie qu'il n'est pas possible d'agir directement sur les données d'un objet mais il est nécessaire de passer par l'intermédiaire de ses méthodes qui jouent le rôle d'interface obligatoire. L'intérêt de l'encapsulation est qu'un objet se caractérise uniquement par les spécifications de ses méthodes (nom, arguments, et rôle), cela veut dire qu'elle réalise une abstraction de données, c'est-à-dire, les détailles concernant l'implémentation sont cachées[6].

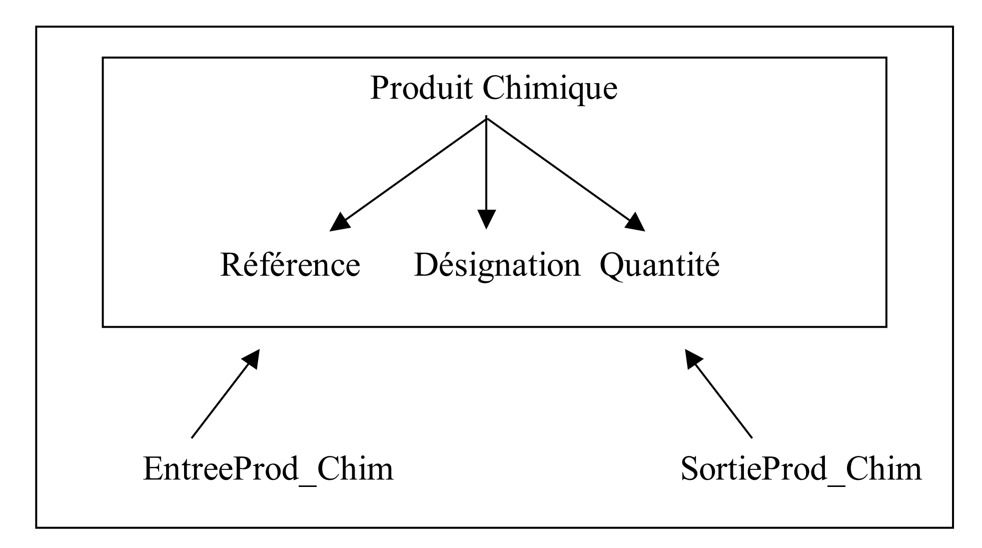


Figure I.7 : Schéma illustre la notion de l'encapsulation

L'encapsulation est basée sur la notion de services rendus. Une classe fournit un certain nombre de services et les utilisateurs de cette classe n'ont pas à connaître la façon dont ces services sont rendus.

D'autre côté, l'encapsulation de donnés présente un intérêt se manifestant en matière de qualité du programme. Elle facilite la maintenance. Une modification éventuelle de la structure de données n'a pas d'incidence que sur l'objet lui-même. De la même manière l'encapsulation de données facilite la réalisation de l'objet[6].

I.2.2.2.3- Classes :

En P.O.O apparaît généralement le concept de classe qui correspond à la généralisation de la notion du type. En effet, une classe est définie comme étant la description d'un ensemble d'objets ayant une structure de données communes et disposant de même méthodes.

De point de vue utilisateur, une classe est une interface qui fournit des services et un mode d'emploi, c'est-à-dire, toutes les informations utiles à l'utilisation de ces services[5].

De point de vue concepteur, une classe est la mise en ouvre de la structure de données et d'opérations invisibles pour l'utilisateur[5].

Dans l'exemple du Produit Chimique, l'ensemble des propriétés d'un objet (attributs et méthodes) constitue un ensemble appelé ***classe*** dans laquelle il faut distinguer deux parties :

- La partie publique, accessible par les autres classes,
- La partie privée, accessible uniquement par les méthodes de la classe.

Exemple :Pour la classe Produit Chimique

- *Référence, Désignation et Quantité sont les membres privés,*
- *EntreeProd_Chim et SortieProd_Chim sont les membres publiques, la modification de la variable Quantité sera effectuée par l'intermédiaire des deux membres publiques.*

Figure I.8 : Schéma illustre la notion d'une classe

I.2.2.2.4- Sur-définition des procédures :

La sur-définition des fonctions offre la possibilité d'attacher plusieurs significations à une même opération ou à une même fonction. La sur-définition des procédures et des fonctions intrinsèques permet d'étendre leur application ou bien de les redéfini et de regrouper plusieurs procédures sous un seul nom, dite nom générique. Ces procédures ont, en générale, les même fonctionnalités mais ils s'appliquent dans des contextes déférents [5,10].

Comme exemple, on considère l'opération d'allocation dynamique des tableaux.

```
!\================================
Interface Vect_alloc
    Module procedure Vect_alloc_1
    Module procedure Vect_alloc_2
    Module procedure Vect_alloc_3
    Module procedure Vect_alloc_4
 End Interface
!\================================
```

Le code source ci-dessus représente quatre procédures d'allocation dynamiques à savoir Vect_alloc_1, Vect_alloc_2, Vect_alloc_3 et Vect_alloc_1. Ces procédures ont été chargées pour allouer l'espace pour quatre types de tableaux qui sont les réelles et les entiers et pour une seule dimension et deux dimensions. L'utilisation des procédures précédentes se fait donc à l'aide de la procédure Vect_alloc qui joue le rôle d'un nom générique ou un nom globale. Dans les langages à objet cette opération est connue sous le nom de « Sur-définition des opérations »

I.2.2.2.5- Héritage :

Un autre concept important en P.O.O est celui d'héritage. D'après Gray et Rumbaugh [11,12] «L'héritage est le partage de structure et de comportement entre les classes dans un rapport hiérarchique ». La notion d'héritage permet de créer de nouvelles classes héritées à partir d'une classe existante sans avoir à redéfinir les propriétés de la classe parente. Il est également possible de rajouter de nouvelles propriétés, des nouveaux services ou de remplacer des services par des implantations mieux adaptées.

On note aussi qu'il est possible de créer un héritage multiple, c'est-à-dire de nouvelles classes qui héritent des propriétés d'une ou plusieurs classes. La notion d'héritage permet aussi de réduire l'importance des besoins de duplication des programmes et permettre la construction des logiciels réutilisables[5].

I.2.2.2.6- Programmation orientée objet et le FORTRAN 90:

Dans les langages à objet, la notion de classes est une notion sémantique, c'est-à-dire, le module qui décrit une classe devient un élément de programmation ayant des propriétés spécifiques comme un type ou une variable[5].

I.2.2.2.6.1- Type dérivé :

Le FORTRAN a un nombre de types des données intrinsèques, c'est-à-dire, des types primitifs comme l'entier, le réel, le complexe, la logique et le caractère où on peut défini les opérateurs et les fonctions dans ce langage. Dans le FORTRAN 90 il apparaît un nouveau type important connu sous le nom «Type dérivé » et appelé aussi « Type de données abstraites » [10]

Le type dérivé permet de décrire des objets ou des structures qui regroupent des donnés hétérogènes. Les composants de ces structures sont soient des scalaires de type prédéfini (Entier, Réel, Complexe, Caractère, Logique), soient des tableaux si les étendus sont connus soient des pointeurs, soient des types dérivés définis précédemment[5].

I.2.2.2.6.2- Module :

Le module en FORTRAN 90 est définit comme étant une construction soumise à des règles du langage qui regroupe des parties du programme et qui offre la possibilité de définir les types abstraits de données.

En plus, il n'existe pas des protocoles de communication entre objets par invocation des méthodes ou envoi des messages, mais on note qu'il est possible de jouer ce rôle par les sous programmes. Donc la notion du module offre en fait plusieurs perspectives :

- Définition du type de structure commune à plusieurs unités de programme.
- Partage de données entre plusieurs unités de programme.
- Création des bibliothèques de procédures.
- Création de type abstrait de données.

Les notions d'héritage simple et multiple sont absentes, mais il est possible d'invoquer un module par des autres modules et de créer des modules qui héritent des propriétés d'un autre module[13].

On peut dire qu'un langage supporte un style de programmation s'il donne des facilités pour le faire convenable e.i : facile à raisonner, sécurisé, et efficace pour l'utiliser.
D'un autre côté, on peut dire qu'un langage ne supporte pas une technique s'il demande un effort exceptionnel pour créer un tel programme. La FORTRAN 90 n'est pas donc un vrai langage de programmation objet, mais on peut réaliser ce type de programmation par ce langage[14].

I.2.3- Bibliothèques :

I.2.3.1- Création d'un programme :

La création d'un programme comprend les étapes suivantes :

- Ecriture du code source dans un langage de haut niveau avec un éditeur de texte.
- La traduction des codes sources pour obtenir des instructions exploitables par la machine. C'est le *code objet* qui réalise les mêmes opérations que le code source, mais dans un langage exploitable directement par la machine. Cette étape de traduction de code source en code objet est connue sous le nom de *compilation*. Une session de compilation n'implique généralement qu'une partie du programme, c'est-à-dire un ou quelques fichiers sources.
- Lorsque tous les fichiers de code objet du programme sont générés, l'étape suivante consiste à lier tous les morceaux du puzzle. L'éditeur de lien est l'utilitaire responsable de cette tache. Le résultat est un programme qui peut être chargé et exécuté directement.

I.2.3.2- Problématique :

Plus tard il est observé que les programmes importants sont difficiles à générer s'ils résident dans un fichier unique. D'autre côté, il apparaît aussi que beaucoup de fonctions étaient communes à de nombreux programmes et une modification même mineure du code source implique la re-compilation de l'ensemble du code source, c'est-à-dire, recompiler des parties du code inchangées pour obtenir le programme modifié. Ceci justifia l'introduction de la compilation par modules, c'est-à-dire, le code source est souvent divisé en modules fonctionnels formés d'un ou plusieurs fichiers de code source. Il est à remarquer que ces modules peuvent être écrits dans des langages différents (programmation mixte) de façon à s'adapter à la tache à réaliser. Le principe consiste à séparer le programme principal à des fonctions utilitaires fréquemment utilisées qui sont alors compilées et archivées dans un fichier spécial. Il est alors possible de développer des programmes utilisant ces fonctions sans l'effort inutile de recopier leur code encore et toujours.
Les problèmes précédents ont conduit à la création des bibliothèques.

I.2.3.3- Définition :

La définition d'une bibliothèque ne s'agit en fait que d'un autre type des fichiers contenant plusieurs fonctions sans que le programmeur ait à connaître la dépendance entre les fonctions de ce fichier.

I.3 - Position du problème :

L'intérêt de développer une bibliothèque de procédures de calcul des propriétés des composés purs et des mélanges, quelque soit leurs types physiques, thermodynamiques, chimiques ou environnementaux, provient des besoins pour résoudre les différents problèmes de conception des procédés assistés par ordinateur (CPAO) Comme exemple, on considère la définition des problèmes suivants[15] :

1. Etant donné un procédé chimique connaissant les conditions opératoires et les spécifications des équipements. Déterminer le bilan massique et énergétique du procédé.
2. Etant donné un procédé chimique, les conditions opératoires et les spécifications des équipements. Construire un système du contrôle au procédé.
3. Etant donné la matière première, les spécifications du produit fini et les informations de la vitesse de la réaction. Déterminer un procédé optimal.

4. Finalement, étant donné un procédé et les spécifications du nouveau produit. Déterminer les nouvelles conditions opératoires optimales.

Les problèmes cités ci-dessus nécessitent des modèles mathématiques représentant leurs procédés ainsi que des solutions à ces modèles. Le choix du modèle dépend du type de problème et des détailles du procédé. Il est à noter que les modèles de tous les procédés utilisent les propriétés comme des variables intermédiaires et leurs valeurs sont pris pour étudier le comportement des transformations du procédé et aussi pour déterminer les conditions opératoires.

Donc et afin de représenter les rôles des modèles de propriétés nous allons, en premier lieu, définir le modèle mathématique et représenter les différents modèles qui peuvent constituer un problème de simulation ou de conception de procédés.

I.3.1- Modèle mathématique :

Un modèle qui représente un produit ou un procédé est définit comme étant un point de départ logique pour la conception et la simulation. Ce modèle est constitué typiquement de trois types d'équations [16] :

- Les équations du bilan.
- Les équations constitutives.
- Les équations de contraintes.

Il est à noter ici que la collection des modèles de propriétés sélectionnés représente la collection des équations constitutives. Alors que les conditions d'équilibres sont imposées par les équations de contraintes. Donc, la sélection d'un modèle de propriété approprie affect les résultats de conception et de simulation[16].

D'un point de vue utilisateur de simulation, un modèle de propriété est dit satisfaisant s'il couvre les besoins particuliers des produits et des procédés en cas de nécessité. Donc, théoriquement le développeur d'un simulateur devra avoir un nombre infini de modèles des propriétés pour satisfaire les besoins d'un large nombre d'utilisateurs attendant la simulation et n'est pas de fournir par une collection des modèles de propriétés qui ont un comportement général avec un domaine d'application assez large.

Il est à noter aussi que l'utilisation d'un modèle sélectionné de la propriété demande la disponibilité des paramètres du modèle convenable.

La classification des équations représentant les modèles de produits et de procédés et la relation entre les différents types des modèles d'équations est représentée dans la figure (I.9) [15].

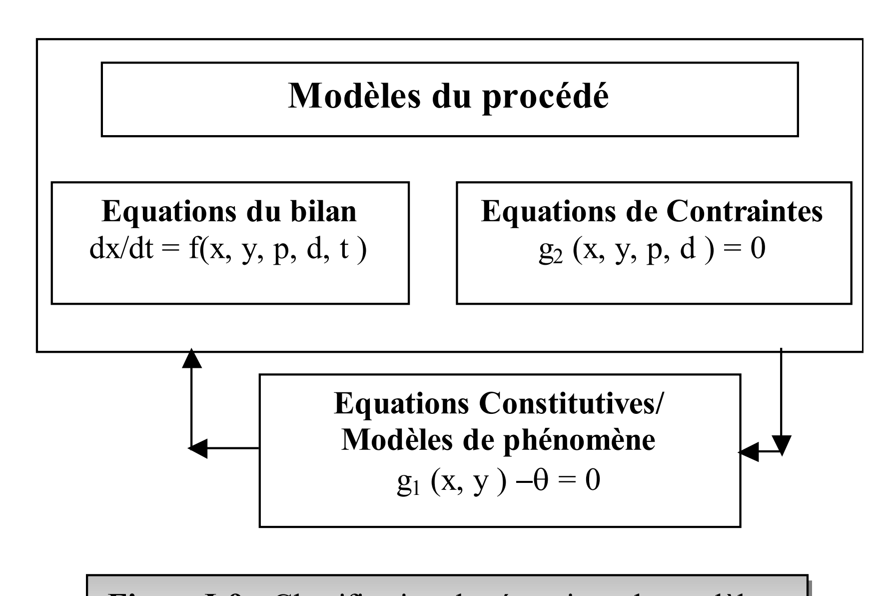


Figure I-9 : Classification des équations du modèle

I.3.2- Rôles de propriétés :

Dans cette section nous essayons de représenter les rôles essentiels des propriétés. Ces rôles peuvent être résumés par les pointes suivants[15] :

I.3.2.1- Rôle du service :

Dans les problèmes de simulation des procédés (stationnaires ou dynamiques), les propriétés sont en rôle de service, cela signifie que les modèles de ces dernières donnent les valeurs en cas de demande en respectant les conditions spécifiques du procédé[15].

Donc le rôle de service peut être jouer car les valeurs des variables constitutives, présentes dans les équations d'équilibres et dans les équations de contraintes sont en besoin pour être connues durant la solution de ces équations[16]. Comme exemple on considère le modèle qui représente les processus d'équilibre dans les deux phases liquide et vapeur (Liq-Vap)[15].

$$f_{1i}(xi, yi, zi, F, L, V) = 0 \qquad \textbf{(I.4)}$$

$$f_2(F, L, V, h_f, h, H) = 0 \qquad \textbf{(I.5)}$$

$$K_i = g_{2i}(y, x, T, P) \qquad \textbf{(I.6)}$$

$$h = g_3(x, T, P) \qquad \textbf{(I.7)}$$

$$H = g_4(y, T, P) \qquad \textbf{(I.8)}$$

Comme le représentent les équations du modèle ci-dessus, lés équations (I.4) et (I.5) représentent les équations du bilan massique et énergétique du système. Les équations de (I.6) jusqu'à (I.8) ont été utilisées pour fournir les valeurs de propriétés (la constante d'équilibre et les enthalpies du liquide et de vapeur respectivement) nécessaires à la résolution des équations (I.4) et (I.5).

I.3.3- Rôle du conseil :

Le rôle de conseil sert à éliminer les solutions non efficaces dans l'espace de recherche, de réduire la complexité des modèles mathématiques d'un procédé et de fournir le comportement le plus convenable d'un procédé par prédiction. Pour illustrer ce rôle, on considère la séparation d'un mélange binaire. L'analyse de propriétés du mélange binaire révèle si le mélange est un azéotrope ou non et donc difficile à séparer ou non. Si la réponse est non la distillation simple est la méthode de séparation la plus recommandée. Si oui il faut chercher d'autres techniques de séparation comme la séparation basée sur les solvants (extraction). Ici le rôle de conseil est considère comme étant une pré-solution pour éliminer la distillation simple si elle était non efficace.

Dans la méthode de séparation par extraction les critères de sélection du solvant sont basés sur les facteurs de séparation comme par exemple la volatilité relative du pair azéotropique dans le solvant. D'autres facteurs peuvent être utilisés dans la sélection des solvants comme les impactes environnementaux et le coût du solvant. Etant donnés les

propriétés cibles du solvant optimal (sans connaissance de la structure chimique), nous pouvons choisir le solvant d'extraction convenable et réduire l'espace de recherche[15].

I.4- Conclusion :

Dans ce chapitre on a essayé de projeter la lumière d'un côté sur les propriétés physiques et thermodynamiques de point de vue leur classification et la présentation du concept des méthodes d'estimation utilisées pour estimer ces propriétés principalement celles basées sur le concept de contribution de groupes ainsi que la définition et la description du principe de la méthode de programmation orientée-objet. D'autre côté, on a essayé d'illustrer la notion des bibliothèques et le but de développement de ces bibliothèques.

Chapitre II

Chapitre II

Analyse bibliographique et description des méthodes de contributions

II.1- Introduction :

L'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des composés purs et des mélanges a connu un développement très grand et trés rapide depuis les années cinquante. Depuis cette époque, les chercheurs ont développé des modèles de calcul de propriétés à partir des données expérimentales en se basant sur la structure moléculaire. Dans un premier temps, les chercheurs ont étudié les propriétés critiques (Tc, Pc, Vc et Zc). L'une des premières méthodes d'estimation de propriétés critiques est celle proposée par Lydrsen en 1955 [17]. Depuis ce temps, beaucoup des valeurs expérimentales ont été collectées et des méthodes ont été développées comme la méthode d'Ambros [18], de Fedors [19] et de Klincewisz [20] pour déterminer les contributions de groupes et les paramètres d'optimisation [21].

Dans ce chapitre une présentation des méthodes de calcul de propriétés basées sur la structure moléculaire à savoir les méthodes de contributions de groupes et de contributions des interactions de groupes est réalisée.

II.2- Classification des méthodes de contributions de groupes :

Dans cette section nous essayons de représenter par un plan schématique (Figure II.1), la classification des différentes méthodes de contributions effectuées, selon leur apparence chronologique puis nous décrivons et nous discutons le principe de chacune de ces méthodes.

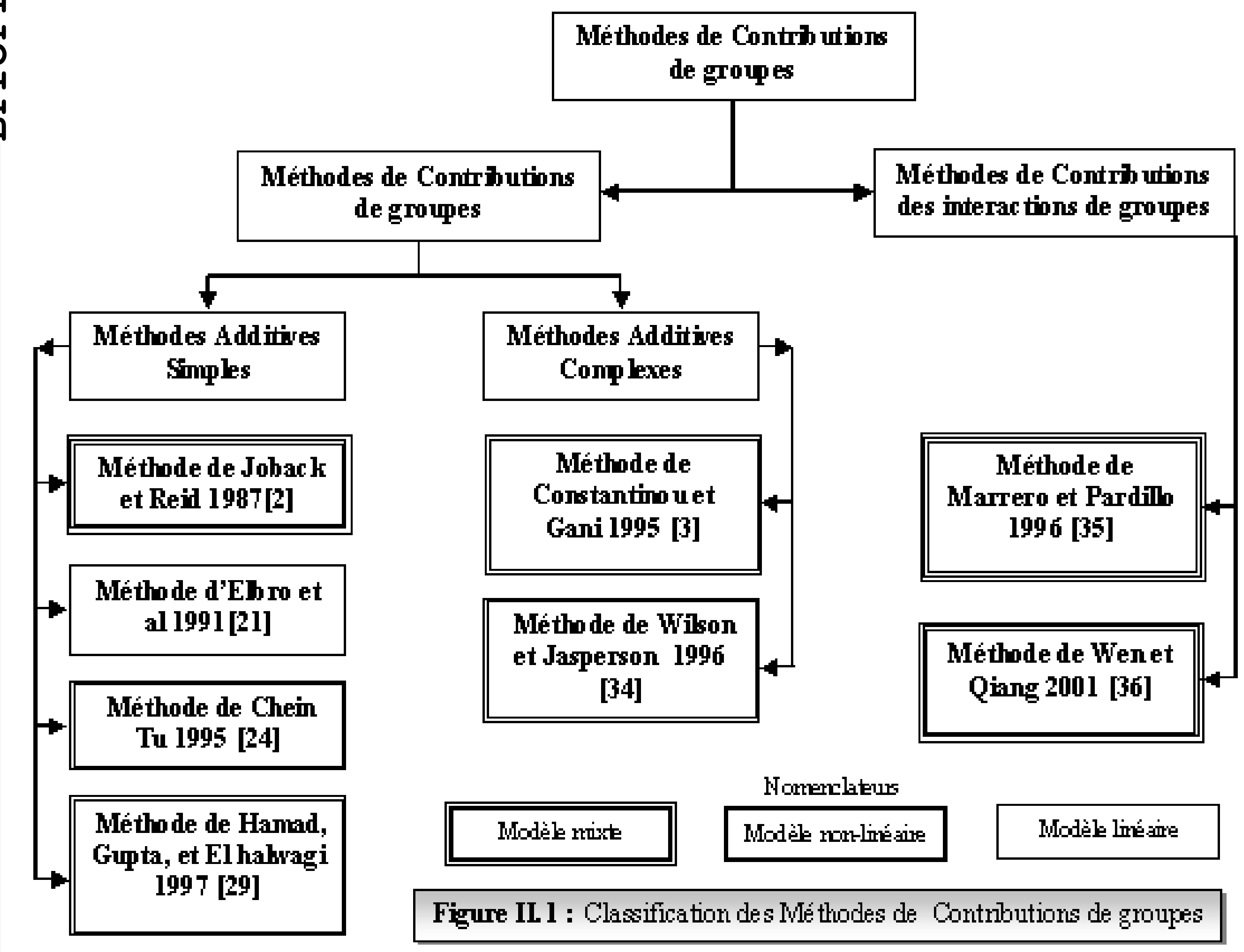


Figure II. 1 : Classification des Méthodes de Contributions de groupes

II.2.1- Méthodes basées sur le principe de contributions de groupes :

II.2.1.1- Méthodes additives simples :

II.2.1.1.1 - Méthode de Joback et Reid(1984-1987) :

La méthode développée par Joback et Reid [2], a comme but le calcul de quelques propriétés physiques et thermodynamiques. Le principe de cette dernière est basé sur la fragmentation de la structure moléculaire en plusieurs groupes simples. La collection des groupes utilisés à cet effet est celle déterminée par Lydrsen[17] en 1955 à l'exception de quelques groupes ajoutés comme le groupe =N− ou de quelques groupes éliminés comme les groupes >Si< et B−. Les groupes utilisés ont été donnés à l'annexe (2), alors que les valeurs de ces groupes sont obtenues à l'aide d'une opération de régression qui utilise deux types de modèles : le modèle non-linéaire pour la température critique, la pression critique et la viscosité liquide et le modèle linéaire pour le reste de propriétés.

D'un autre côté et afin d'obtenir des valeurs optimales et de minimiser l'erreur de prédiction, l'opération de régression a été effectuée pour minimiser la fonction de sommation des erreurs obtenues par la différence entre les valeurs estimées de propriétés et celles expérimentales. La fonction objective s'écrit sous la forme suivante :

$$OF=\sum\left|Y_{exst}-Y_{\exp}\right| \qquad \textbf{(II.1)}$$

Les équations caractéristiques de propriétés étudiées sont listées au tableau (II.1).

Le tableau (II.1) présente deux propriétés dépendantes de la température à savoir la capacité calorifique des gaz parfaits (Cp) et la viscosité liquide. La première propriété est applicable pour un domaine de température comprise entre 273 et 1000 K, alors que la deuxième est valide dans un intervalle de température qui s'étend de la valeur de la température de fusion (Tf) jusqu'à une température réduite (Tr) correspondante à 0.70.

$T_b = 198.2 + \sum N_i t_{bi}$	(II.2)
$T_f = 122.5 + \sum N_i t_{fi}$	(II.3)
$T_c = T_b\,[0.584 + 0.965 \sum N_i t_{ci} - (\sum N_i t_{ci})^2]^{-1}$	(II.4)
$P_c = T_b (0.113 + 0.0032 n_A - \sum N_i p_{ci})^{-2}$	(II.5)
$V_c = 17.5 + \sum N_i V_{ci}$	(II.6)
$\Delta H^0_{f,298} = 68.29 + \sum N_i h_{fi}$	(II.7)
$\Delta H_{vb} = 15.30 + \sum N_i h_{vbi}$	(II.8)
$\Delta H_f = -0.88 + \sum N_i h_{fui}$	(II.9)
$\Delta G^0_{f,298} = 53.88 + \sum N_i g_{fi}$	(II.10)
$C^0_P = \sum N_{ai} Cp_{ai} - 37.93 + [\sum N_{bi} Cp_{bi} + 0.210] \times T + [\sum N_{ci} Cp_{ci} - 3.91 \times 10^{-4}] \times T^2 + [\sum N_{di} Cp_{di} + 2.06 \times 10^{-7}] \times T^3$	(II.11)
$\eta_L = MW \times \exp\{[\sum N_{ai} \eta_{L\,ai} - 597.82] / T \times \sum N_{bi} \eta_{L\,bi} - 11.202\}$	(II.12)

Tableau II.1 : Les équations caractéristiques de modèles des propriétés étudiées par Joback et Reid [2].

D'un autre côté et afin d'illustrer la précision de ces modèles, Joback et Reid [2] ont préparé un sommaire pour comparer les valeurs estimées de propriétés étudiées à celles expérimentales. Les résultats sont listés au tableau (II.2) :

Propriété	Nombre de composés utilisés	Erreur absolue approximative (AAE)	Déviation standard (SD)	Pourcentage d'erreur absolue approximatif (AAPE)
T_b	438	12.9 K	17.9 K	3.6
T_f	388	22.6 K	24.7 K	11.2
T_c	409	4.8 K	6.9 K	0.8
P_c	392	2.1 bar	3.2 bar	5.2
V_c	310	7.5 Cm^3/mol	13.2 Cm^3/mol	2.3
$\Delta H^0_{f,298}$	378	8.4 KJ/mol	18.0 KJ/mol	–
$\Delta G^0_{f,298}$	328	8.4 KJ/mol	18.3 KJ/mol	–
ΔH_{vb}	368	1.27 KJ/mol	1.79 KJ/mol	3.9
ΔH_f	155	2.0 KJ/mol	2.8 KJ/mol	39.0

Tableau II.2 : Sommaire statistique de teste de régression des résultats de propriétés étudiées par Joback et Reid. [2]

L'analyse de résultats du tableau (II.2) montre que :

1. Le modèle de la température d'ébullition autant que le modèle de la température de fusion donnent des valeurs de précision insuffisante. Donc, il faut considérer leurs valeurs comme étant des quantités approximatives seulement. [2]

2. La convergence de modèles des propriétés critiques vers des valeurs expérimentales s'exprime de la manière suivante :

- ❖ La précision de la température critique (Tc) augmente quelle que soit la taille de la molécule en cas d'utilisation des valeurs expérimentales de la température d'ébullition. Par contre, cette précision diminue en cas d'utilisation des valeurs estimées de la température d'ébullition.

- La précision de la pression critique (Pc) diminue surtout en cas de petites molécules. Dans le cas des molécules de grande taille, cette diminution de la précision concerne quelques composés organiques comme les espèces halogénées, quelques composés cycliques et le cas des acides organiques.
- La déférence entre les valeurs expérimentales et estimées du volume critique (Vc), augmente en cas de substances halogénées et diminue en cas de grandes molécules[2].

II.2.1.1.2- Méthode d'Elbro et al (1991) :

Elbro et al [21] ont présenté une méthode de contributions de groupes pour prédire le volume molaire du liquide en fonction de la température. Cette méthode a été développée dans un domaine de température comprise entre le point triple et le point normal d'ébullition et pour les composés organiques simples. En addition, cette méthode est utilisable pour les polymères amorphes dans un domaine de température qui s'étend de la température de congélation jusqu'à la température de dégradation. Il est à noter que cette méthode est non applicable pour les cyclo-alcanes.

Les équations caractéristiques de ce modèle peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$V = \sum n_i \Delta v_i \qquad \textbf{(II.13)}$$

Tel que

$$\Delta_{v_i} = A_i + B_i T + C_i T^2 \qquad \textbf{(II.14)}$$

Les groupes utilisés par Elbro et al [21] sont donnés dans l'annexe (7).

D'autre part et pour illustrer le principe de calcul par cette méthode, on prend l'exemple d'application suivant :

Estimer la valeur de V_S (volume molaire de saturation) de l'hexadécane à 298.15 K.

Groupe	nombre	A	10^{-3}B	10^{-5}C	ΔV_i
−CH2	2	18.960	45.58	0	32.550
−CH3	14	12.590	12.94	0	16.378

Tableau II.3 : Les contributions de l'exemple de calcul de (V_S) pour l'hexadécane.

$$V_S = (2\times32.550) + (14\times16.378) = 294.39\ Cm^3.mol^{-1}$$

II.2.1.1.3- Méthode de Chein (1995) :

En 1955 Kurata et Isida [22] ont proposé une méthode pour estimer la température critique pour les n-paraffines liquide. L'équation utilisée à cet effet s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{1}{T_c} = A + B\left(\frac{1}{2X} + \frac{1}{X^{1/2}}\right) \qquad \textbf{(II.15)}$$

Tel que : $X = N_C^{\,y}$ **(II.16)**

Ou : $X = A + B.N_C$ **(II.17)**

D'un autre côté et en 1990 Teja et al [23] ont essayé d'élargir le domaine d'utilisation de l'équation (II.15) aux n-alcanes. Les résultats obtenus ont montré que l'utilisation de la relation ($X = Nc^{2/3}$) donne une mauvaise corrélation avec une erreur (AAE) de l'ordre de 4.9 K, alors que la relation (II.17) donne une erreur de l'ordre de 0.24 K ce qui favorise le choix de cette relation pour être utilisée dans le modèle de prédiction de la température critique des n-alcanes. Les valeurs de constantes de l'équation (II.15) de Kurata-Isida [22] et de l'équation (II.17) sont données au tableau (II.4)

L'équation	**Les constantes**	
	A	**B**
(II.15)	6.2897×10^{-4}	2.56086×10^{-3}
(II.17)	- 0.160864	0.9222

Tableau II.4 : Les valeurs des constantes des équations (II.15) et (II.17)

Chein [24] a essayé d'utiliser l'équation (II.15) et les études de Teja et al [23] pour développer une méthode qui prend en considération le concept de contributions de groupes et applicable pour tous les composés organiques. Le principe de cette méthode comprend le remplacement du terme Nc (nombre des atomes de carbones) dans l'équation (II.17) par une fonction de sommation de contributions de groupes présents dans la molécule. L'équation modifiée de l'équation (II.17) peut être écrite sous la forme suivante :

$$X = -0.160864 + \sum b_i N_i \qquad \textbf{(II.18)}$$

Les groupes utilisés par Chein [24] sont donnés dans l'annexe (6).

D'autre côté et afin de déterminer les contributions de groupes b_i, une collection contient 532 composés organiques a été présélectionnée et utilisée dans une opération de régression. L'algorithme utilisé est celui de Marquardt pour une régression non linéaire et la fonction objective à minimiser est la fonction des moindres carrées. Cette dernière peut s'écrire sous la forme suivante :

$$OF = \sum_{i=1}^{M} \left(T_{ci\exp} - T_{ciest} \right)^2 \quad \textbf{(II.19)}$$

Il est à noter qu'il y a des corrections intervenant dans les contributions de groupes halogénées à cause de la déclinaison de contributions résultant de groupes halogénés constituants. Ces corrections ont été portées à la puissance de nombre (N_F) de groupes halogénés.

De même il y a une autre modification qui concerne les composés ayant plusieurs types de groupes halogénés. Cette modification se manifeste à l'addition de la valeur –122.3056 comme une valeur corrective.

Pour illustrer la fiabilité du modèle développé, la température critique a été calculée pour les 532 composés organiques utilisés à l'opération de régression. Les résultats obtenus ont montré que :

1. L'erreur absolue approximative (AAE) était de l'ordre de 12. K la déviation standard (SD) était de l'ordre de 1.35 K et le pourcentage de l'erreur approximative absolue (AAPE) était de l'ordre de 2.4%.
2. Le domaine de prédiction de ce modèle est valable pour des températures critiques supérieurs à 800 K.
3. En comparaison avec les méthodes utilisant la même base de données comme la méthode de Joback et Reid [2] et la méthode de Fedors [19] qui ont des AAPEs correspondant aux 4.0% et 4.2% respectivement, cette méthode présente une meilleure précision que celle des deux dernières méthodes.

II.2.1.1.4- Méthode de HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI (1997) :

Actuellement, il est nécessaire de réduire le volume des polluants environnementaux qui s'échappent des procédés chimiques. La stratégie de prévention contre la pollution implique la substitution des réactants et des espèces polluantes par d'autres non polluantes. Pour cela plusieurs contributions ont été proposées pour synthétiser des martiaux non polluants. Crabtree et El-Halwagi [25] ont développé une procédure systématique pour synthétiser des réactants acceptables à l'environnement. Joback [26] et Constantinou et al [27] ont développé une stratégie de substitution des matériaux pour réduire la pollution. Chen et Al [28] ont vérifie la possibilité d'appliquer les paramètres des interactions des groupes de l'UNIFAC pour développer un modèle de prédiction concernant quelques propriétés thermodynamiques comme le coefficient de partition 1-Octanol/eau et le coefficient de la solubilité à l'eau.

Le but du travail de HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29] était de développer un modèle pour estimer les valeurs de TLV-TWA (Taux approximatif mesuré pour une période de 8-heures d'un jour du travail normal ou de 40-heures d'une semaine de travail, de l'exposition aux polluants) pour les composés organiques tout en se basant sur le principe de contribution des groupes. Les valeurs de TLV-TWA utilisées pour réaliser ce travail sont estimées par la conférence gouvernementale américaine des hygiénistes industrielles (ACGIH).

a- Développement de la méthode :

En premier temps et afin de corréler les valeurs de TLV-TWA publiées par Lewis [30], une opération de régression linéaire a été effectuée pour développer une méthode basée sur des contributions de groupes simples. La méthode développée a échoué d'estimer les valeurs de TLV-TWA. Pour cela les auteurs ont essayé d'étudier ces valeurs et de concentrer leur attention sur la toxicité due à l'effet de fonctions chimiques. Les résultats de vérification aux valeurs de TLV-TWA ont conduit à observer que les composés qui ont deux ou plusieurs groupes polaires, tendent à avoir des valeurs inférieures à celles qui ont zéro ou un groupe polaire. Pour cette raison les composés organiques ont été divisés en deux catégories A et B selon le nombre de groupes polaires (voire catégorisation).

Il est à noter que la collection de groupes utilisée pour diviser l'ensemble de composés organiques pour les deux catégories A et B, est similaire à celle utilisé par Fredenslund et al [31] pour estimer la solubilité des composés organiques.

b- Modèle de prédiction :

Le modèle de prédiction proposé pour estimer les valeurs de TLV-TWA s'écrit sous la forme suivante :

$$TLV-TWA(ppmw) = \left| \left(\sum_{g=1}^{G} r_g * \Omega_g - c \right)^{\alpha_P} \right| \quad \textbf{(II.20)}$$

La valeur absolue est utilisée pour assurer que la valeur estimée sera toujours positive. Pour déterminer les valeurs de contributions de groupes, une opération d'optimisation basée sur une analyse de régression non-linéaire a été effectuée. La fonction objective à minimiser s'écrit sous la forme suivante :

$$OF = \left[\frac{\sum_{n=1}^{N} \left| \frac{Yexp - Yest}{Yexp} \right|}{N} \right] * 100 \quad \textbf{(II.21)}$$

c- Catégorisation :

Dans cette partie nous allons présenter les critères utilisés pour classer les composés organiques utilisés dans l'opération de régression selon les catégories A et B et les caractéristiques de chaque catégorie.

1) Catégorie A :

- Contient les composés qui ont zéro ou un groupe polaire
- En ce qui concerne les composés aromatiques, les contributions de groupes non-aromatiques de la catégorie (A), sont multipliées par la valeur 0.016119.
- La valeur de la constante C (Equation II.20) est déterminée comme suit :
  - La valeur de la constante C pour les composées aromatiques qui n'ont pas de groupes polaires est égale à 6.219642.
  - Les autres composés ont la valeur de C = 11.426002.

2) Catégorie B :

- Contient les composées qui ont deux ou plusieurs groupes polaires.
- En ce qui concerne les composés aromatiques, les contributions des groupes non-aromatiques de la catégorie (B) sont multipliées par la valeur 0.187254.
- La constante (α) est égale à 1.649004 pour tous les composés.
- La valeur de la constante C (Equation II.20) est déterminée comme suite :
  - Les composés non-aromatiques avec tous les groupes polaires sont des groupes halogénés, ont la valeur de C = 5.381076.
  - Les composés non-aromatiques, avec tous le groupes polaires comme groupes nitrogènes ont une valeur de C = 18.105371.
  - Les autres composées ont la valeur de C =13.751305.

Les groupes, de catégories (A) et (B), utilisés par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29] sont donnés dans l'annexe (8).

d- Composés exclus de cette étude :

1) Composés ont des TLV-TWA très grandes :

Il est observé dans cette étude qu'il y a des composés qui ont des valeurs très grandes par rapport aux autres composés, ce qui ne permet pas d'obtenir sur une régression trés satisfaisante. Ces composés comportent l'éthanol, l'acétone, chlorure d'éthyle, méthyle acétylène et le méthylal. Tous ces composés ont des valeurs de TLV-TWA égales à 1000 ppm.

2) Composés irréguliers :

L'hexane et le 2-hexanone sont exclus du modèle. Ces deux composés ont des valeurs de TLV-TWA très basses en comparaison avec le reste des composés qui ont des groupes similaires. Comme exemple, l'hexane a une valeur de 50 ppm, alors que le butane et l'heptane ont des valeurs de 800 et 400 ppm respectivement.

3) Composés aromatiques spécifiques :

Il y a deux types des composées aromatiques exclus sont :

a) Les composés qui ont seulement des groupes ACH et groups AC comme le cas de benzène, naphtalène et le bi-phényle. Ces composés tendent d'avoir des valeurs très petites en comparaison avec les autres composés aromatiques non-polaires.

b) Les composés qui ont des groupes non-aromatiques attachés à plus d'un site comme le cas de vinyle benzène et de tri méthyle benzène. Ces composés ont besoin d'un traitement spécial.

Pour illustrer la qualité de prédiction de la méthode proposée, les auteurs de cette dernière ont essayé de tester les valeurs de quelques composés qui ont été utilisés dans la régression. Les résultats obtenus ont montré que :

1. En ce qui concerne les composés qui ont des valeurs petites de TLV-TAW, les valeurs estimées ont été très proches de celle expérimentales.

2. En ce qui concerne les autres composés, l'utilisation du modèle développé pour estimer les valeurs de TLV-TWA donne des valeurs inférieures ou égale à celles expérimentales, chose qui signifier que l'application de ce modèle ne forme aucun problème environnemental.

II.2.1.2- Méthodes additives complexes :

II.2.1.2.1- Méthode de Constantinou et Gani(1994) :

La méthode de contributions des groupes proposée par Constantinou et Gani [3] fournie quelques propriétés physiques et thermodynamiques. Son principe est basée sur deux niveaux de contributions de groupes. Le premier niveau, appelé aussi niveau de premier ordre, utilise des contributions de groupes simples comme celles appliquées en plusieurs méthodes comme la méthode de Joback et Reid [2]. Le niveau de deuxième ordre utilise des groupes plus compliqués que ceux de premier ordre ; la structure de ces groupes est constituée par des groupes de premier ordre comme des blocks constructifs. Comme exemple ; les groupes

CH3CO et CH2 de premier ordre sont des blocks constructifs au groupe CH3COCH2 de deuxième ordre.

Le modèle de régression proposé pour déterminer les équations de propriétés étudiées, s'écrit sou la forme suivante :

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + W. \sum_j M_j D_j \quad \textbf{(II.22)}$$

Ce modèle est appliqué pour corréler toutes les propriétés physiques et thermodynamiques étudiées par cette méthode. Ces équations sont listées au tableau (II.5)

$\exp(Tb/204.39) = \sum_i N_i t_{b1i} + \sum_j M_j t_{b2j}$	**(II .23)**
$\exp(Tfp/102.425) = \sum_i N_i t_{m1i} + \sum_j M_j t_{m2j}$	**(II .24)**
$\exp(Tc/181.128) = \sum_i N_i t_{c1i} + \sum_j M_j t_{c2j}$	**(II .25)**
$(P_c - 1.3705)^{-0.5} - 0.100220 = \sum_i N_i p_{c1i} + \sum_j M_j p_{c2j}$	**(II .26)**
$V_c + 0.004350 = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j}$	**(II .27)**
$\Delta H_f - 10.835 = \sum_i N_i h_{f1i} + \sum_j M_j h_{f2j}$	**(II.28)**
$\Delta H_v - 6.829 = \sum_i N_i h_{v1i} + \sum_j M_j h_{v2j}$	**(II.29)**
$\Delta G_f + 14.828 = \sum_i N_i g_{1i} + \sum_j M_j g_{2j}$	**(II.30)**
$\exp(W/0.4085)^{0.505} - 1.1507 = \sum_i N_i w_{1i} + \sum_j M_j w_{2j}$	**(II.31)**
$V_l + 0.01211 = \sum_i N_i V_{1i} + \sum_j M_j V_{2j}$	**(II.32)**
$C_p = \sum_i N_i (Cp_{A1i}) + \sum_j M_j (Cp_{A2j}) - 19.7779$ $+ [\sum_i N_i (Cp_{B1i}) + \sum_j M_j (Cp_{B2j}) + 22.5981]\,\theta$ $+ [\sum_i N_i (Cp_{C1i}) + \sum_j M_j (Cp_{C2j}) - 10.7983]\,\theta^2$	**(II.33)**
$\theta = (T - 298)/700$	

Tableau II.5 : Les équations caractéristiques de modèles des propriétés étudiées par Constantinou et Gani [3,21,33].

Afin de déterminer les contributions de groupes de premier et de deuxième ordre et les paramètres correctifs pour chaque propriété, un algorithme de Levenberg a été utilisé. La fonction objective à minimiser est la fonction de sommation des déférences carrées entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées (la fonction des moindres carrées).

L'opération de régression a été effectuée en deux étapes :

1. La première régression a été effectuée pour déterminer les contributions de groupes de premier ordre (C_i), alors que le facteur (W) a été assigné à la valeur zéro (W=0), chose qui signifie que les groupes de deuxième ordre ne sont pas considérés dans cette étape. Les groupes de premier ordre (C_i) concernant toutes les propriétés étudiées par cette méthode sont listés au tableau (1) dans l'annexe (1).

2. La deuxième régression a été effectuée pour déterminer les contributions de groupes de deuxième ordre (D_j). Cette régression est réalisée en présence des valeurs de contributions des groupes de premier ordre et par l'assignation du facteur (W) à la valeur un (W=1). Les groupes de deuxième ordre (D_j) concernant toutes les propriétés étudiées par cette méthode sont listés au tableau (2) dans l'annexe (1)

Pour illustrer la fiabilité de cette méthode, Constantinou et Gani [3] ont rapporté un sommaire afin de présenter la précision de prédiction par les équations obtenues. Les résultats sont listés au tableau (II.6).

Propriété	Nombre de données	Déviation Standard (SD)		Erreur approximative absolu (AAE)		Pourcentage d'erreur approximatif absolu (AAPE)	
		Premier ordre	Deuxième ordre	Premier ordre	Deuxième ordre	Premier ordre	Deuxième ordre
T_c	285	12.96 K	6.98 K	9.12 K	4.85 K	1.62%	0.85%
P_c	269	2.34 bar	2.02 bar	1.43 bar	1.13 bar	3.72%	2.89%
Vc	251	1.2 Cm^3/mol	1.0 Cm^3/mol	8.0 Cm^3/mol	6.0 Cm^3/mol	2.30%	1.79%
T_b	392	10.48 K	7.70 K	7.71 K	5.35 K	2.04%	1.42%
T_f	312	22.51 K	18.28 K	17.39 K	14.03 K	8.90%	7.23%
ΔH_v	225	2.20 KJ/mol	1.83 KJ/mol	1.40 KJ/mol	1.11 KJ/mol	3.22%	2.57%
ΔH_f	373	8.28 KJ/mol	6.12 KJ/mol	5.45 KJ/mol	3.71 KJ/mol	–	–
ΔG_f	333	7.25 KJ/mol	5.23 KJ/mol	4.78 KJ/mol	3.24 KJ/mol	–	–
W	181	0.0291	0.0150	0.0160	0.0100	4.71%	300%
V_l	312	2.36 Cm^3/mol	1.92 Cm^3/mol	1.39 Cm^3/mol	1.05 Cm^3/mol	1.16%	0.89%

Tableau II.6 : Sommaire statistique de test de régression des résultats de propriétés étudiées par Constantinou et Gani [3,33].

L'analyse des résultats de test a montré que :

- L'estimation des propriétés par l'utilisation de groupes de deuxième ordre est, en général, très satisfaisante et meilleure que celle de premier ordre pour toutes les propriétés.
- La grande différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs de propriétés estimées par cette méthode apparaît en particulier pour des composés qui ont les plus petites et les plus grandes molécules et aussi aux composés fluorés et aux composés qui ont de grands cycles.

II.2.1.2.2- Méthode de Wilson et Jasperson (1996) :

Wilson et Jasperson [34] ont développé une méthode pour estimer la température et la pression critique. Les modèles développés sont applicables pour les deux espèces des composés organiques et non organiques. Le principe de la technique utilisée est basé sur deux nivaux de contributions. Le premier niveau utilise les contributions des atomes qui constituent la molécule, alors que le deuxième niveau utilise les contributions de groupes fonctionnels présents dans la molécule. Les différents atomes et groupes utilisées sont listées aux tableau (1) et (2) respectivement dans l'annexe (4). En addition aux contributions, chacun des modèles nécessite deux quantités sont le nombre des cycles pour les deux modèles, la température critique pour le modèle de la pression critique et la température d'ébullition pour le modèle de la température critique. Les équations caractéristiques des modèles développés peuvent s'écrivent sous la forme suivante :

$$T_c = T_b / [(0.048271 - 0.01984 N_r + \sum_k N_k(\Delta t_{ck}) + \sum_j M_j(\Delta t_{ck}))]^{0.2} \quad \textbf{(II.34)}$$

$$P_c = 0.018233\ T_c / [-0.96601 + \exp(y)] \quad \textbf{(II.35)}$$

Tel que

$$y = -0.00922229 - 0.02904 N_r + 0.041(\sum_k N_k(\Delta p_{ck}) + \sum_j M_j(\Delta p_{cj}))$$

Pour vérifier la précision des modèles développés, Wilson et Jasperson [34] ont essayé de comparer les valeurs de (Tc) et de (Pc) estimées par leur méthode avec les valeurs expérimentales. Les résultats obtenus ont montré que :

1. Cette méthode donne des valeurs trés précises pour tous les deux propriétés. L'utilisation du niveau de deuxième ordre donne des meilleures valeurs que celles obtenus par l'utilisation du niveau de premier ordre.

2. La précision de la pression critique (Pc) diminue dans le cas d'utilisation d'une valeur de la température critique calculée à partir d'une valeur estimée de la température d'ébullition. D'autre côté, la valeur de la température critique est moins précise, quand la température d'ébullition désirée est calculée par la méthode de Constantinou et Gani [3] que celle de la valeur calculée par l'utilisation d'une valeur expérimentale de la température d'ébullition..

II.2.2-Méthodes basant sur les contributions des interactions des groupes :

II.2.2.1- Méthode Marrero et Pardillo(1996) :

En 1996, Marrero et Pardillo [35] ont proposé une méthode pour estimer les propriétés critiques et le point d'ébullition pour les composés organiques purs. Le principe de cette méthode est basé sur une nouvelle technique appelée la technique des interactions de groupes. Cette dernière utilise les contributions des interactions entre des groupes simples constituant la molécule. La collection de groupes sélectionnés (tableau :1, annexe :3), pour former l'ensemble des interactions de groupes (tableau : 2, annexe :3), est celle utilisée par Joback et Reid [2] et Lydrsen [17], à l'exception des groupes =NH et =N–. Cette collection a été utilisée pour former des interactions couvrant la plus part des familles chimiques.

Afin de comparer la nouvelle technique avec celle de contributions de groupes, une analyse de régression basée sur la méthode de moindres carrées a été effectuée pour déterminer les contributions des interactions de groupes et aussi les contributions de groupes simples utilisés pour former la collection des interactions de groupes. Les valeurs de propriétés des composés utilisés, pour effectuer l'opération de régression, sont obtenues exclusivement de la collection de Joback et Reid [2]. Le nombre de ces dernières est égal à 507 valeurs. Les modèles mises en ouvre sont les mêmes utilisés par Joback et Reid [2]. En plus, un nouveau modèle a été proposé pour estimer la température d'ébullition. Les équations caractéristiques de ces modèles sont listées au tableau (II.7)

$T_b = a + \sum N_i t_{bi}$	**(II .36)**
$T_b = M^a + \sum N_i t_{bi}$	**(II .37)**
$T_c = T_b\,[a + b \sum N_i t_{ci} - (\sum N_i t_{ci})^2]^{-1}$	**(II .38)**
$P_c = T_b\,(a + bn_A - \sum N_i p_{ci})^{-2}$	**(II .39)**
$V_c = a + \sum N_i V_{ci}$	**(II .40)**

Tableau II.7 : Les équations caractéristiques de modèles des propriétés étudiées par Marrero et Pardillo [35].

Les valeurs des paramètres correctifs(***a*** et ***b***) des deux techniques, sont listées au tableau (II.8)

Approche / Equation	Contribution des groupes		Contributions des interactions des groupes	
	a	b	a	b
(II.36)	218.13	-	204.66	-
(II.37)	-0.366	149.84	-0.404	156.00
(II.38)	0.5881	-0.9305	0.5851	-0.9286
(II.39)	0.1218	0.4609	0.1285	-0.0059
(II.40)	26.3	-	25.1	-

Tableau II.8 : Les paramètres de régression concernant les équations d'estimations pour les deux techniques de Marrero et Pardillo [35].

Afin d'illustrer la fiabilité de la technique des interactions de groupes et de la comparer avec celle de contributions de groupes, Marrero et Pardillo[35] ont préparé un sommaire contient les tests de la collection des composés utilisés dans l'opération de régression. Les résultats obtenus sont listés au tableau (II.9) :

Equation utilisée	Propriété	Nombre de donnés	Contributions de groupes simples			Contributions des interactions de groupes		
			AAE	SD	AAPE	AAE	AAE	AAPE
(II.36)	T_b	507	10.11 K	13.94 K	2.86%	4.99 K	7.35 K	1.34%
(II.37)	T_b	507	12.66 K	17.01 K	3.58%	6.48 K	9.53 K	1.73%
(II.38)	T_c	491	4.71 K	6.32 K	0.82%	2.79 K	4.39 K	0.48%
(II.39)	P_c	445	2.03 bar	3.09 bar	5.30%	1.06 bar	1.70 bar	2.92%
(II.40)	V_c	289	7.32 cm^3/mol	10.59 cm^3/mol	2.33 %	4.56 cm^3/mol	6.68 cm^3/mol	1.45%

Tableau II.9 : Sommaire statistique de test de régression des résultats de propriétés étudiées par Marrero et Pardillo [35].

L'analyse des résultats du tableau (II.9) montre que :

1. La précision de la technique des interactions de groupes, comme le représente les valeurs de l'erreur approximative absolue, de standard déviation et de pourcentage de l'erreur approximatif absolu est meilleur que celle de la technique de contributions de groupes simples et pour toutes les propriétés étudiées.

2. La comparaison entre les différents modèles de propriétés montre que le modèle de la pression critique est plus précis que les modèles des autres propriétés.

3. L'estimation de la température d'ébullition par l'utilisation de nouveau modèle (Equation II.36) est mieux que celle obtenue par le modèle de Joback et Reid[2].

II.2.2.2- Méthode de Wen et Qiang (2001) :

La méthode de contributions des interactions de groupes proposée par Wen et Qiang [36] est destinée pour calculer des propriétés critiques pour les composés organiques purs. Son principe est basé sur deux niveaux de contributions. Le premier niveau utilise les contributions des interactions entre les groupes, mais cette fois-ci, la méthode d'identification de ces interactions est différente de celle de la méthode de Marrero et Pardillo [35]. Les modifications apportées impliquent la règle du choix de groupes. Ces modifications visent à réduire le nombre des paramètres du modèle utilisé (nombre de contributions de groupes) pour augmenter la précision des valeurs calculées.

a- Identification des interactions de groupes :

Dans la plus part des composés organiques il est très connu que le nombre des groupes contenant un atome de carbone est supérieur à celui des autres groupes. D'autre côté, chaque groupe contient un ou plusieurs atomes connectés avec les autres groupes à travers leurs liaisons libres.

Si un pair, constitué d'un groupe contenant un atome de carbone et un atome voisin, est sélectionné comme étant une unité indépendante, la somme des unités constituant la structure moléculaire des composés organiques sera plus petite que celle des unités constituées d'un groupe contenant d'un atome de carbone et d'un groupe voisin. Comme exemple, le nombre des groupes voisins au groupe (−CH3) égale à 28 groupes, alors que le nombre des atomes

voisins à ce groupe égale à 11 groupes seulement. Donc, et afin de réduire le nombre des interactions de groupes, Wen et Qiang [36] ont sélectionné des unités constituées d'un groupe contenant un atome de carbone et d'un atome voisin.

b- Identification de groupes complétant :

Les critères utilisés pour former la collection de ce type, prends en considération les groupes qui ont les caractéristiques suivantes :

- Groupes monoatomiques qui ont plus d'une liaison libre.
- Groupes multiatomiques qui ne contiennent pas des atomes de carbone.

Mais à l'exception aux groupes qui ont les caractéristiques suivantes :

- Groupes monoatomiques qui ont une seule liaison libre comme les atomes d'halogènes.
- Groupes contenants un atome de carbone contient plus d'une liaison libre.
- Le groupe –NO2.

La collection des interactions de groupes et de groupes fonctionnels utilisées par Wen et Qiang [36] sont listés aux tableaux (1) et (2) respectivement dans l'annexe (5).

c- Modèle de régression :

Afin de déterminer les contributions de groupes et de corréler les propriétés étudiées en fonction des différents groupes vérifiés, Wen et Qiang [36]ont proposé le modèle de prédiction suivant :

$$F = a + \sum_{k} n_k \Delta_k^{(0)} + \sum_{ij} n_{ij} \Delta_{ij}^{(1)} \qquad \textbf{(II.41)}$$

Les équations caractérisant des propriétés de cette méthode sont listées au tableau (II.10)

$Tc^{2.747} \times 10^{-6} = 4.720 + \sum_k n_k \Delta_k^{(0)}(Tc) + \sum_{ij} n_{ij} \Delta_{ij}^{(1)}(Tc)$	**(II.42)**
$\left(\frac{Tb}{Tc - Tb}\right) \times 10^2 = 127.7540 + \sum_k n_k \Delta_k^{(0)}(Tc^{'}) + \sum_{ij} n_{ij} \Delta_{ij}^{(1)}(Tc^{'})$	**(II.43)**
$Pc^{-0.5} \times 10^2 = 37.293 + \sum_k n_k \Delta_k^{(0)}(Pc) + \sum_{ij} n_{ij} \Delta_{ij}^{(1)}(Pc)$	**(II.44)**
$Vc = -27.04 + \sum_k n_k \Delta_k^{(0)}(Vc) + \sum_{ij} n_{ij} \Delta_{ij}^{(1)}(Vc)$	**(II.45)**

Tableau II.10 : Les équations caractéristiques de la méthode de Wen et Qiang [36].

Il est à noter aussi que la température critique a deux équations de calcul. Chacune d'elles a ses contributions spécifiques. La première équation dépend seulement de contributions de groupes désignées par (Tc), alors que la deuxième équation dépend de contributions de groupes désignées par ($T^{'}c$). En addition à la valeur expérimentale de la température d'ébullition.

D'autre côté et pour illustrer la fiabilité de la méthode développée, Wen et Qiang [36] ont préparé un sommaire pour comparer les valeurs estimées de propriétés avec leurs équivalentes expérimentales. Les résultats obtenus sont listés au tableau (II.11).

Propriété	Nombre de donnés	AAPE%		
		Méthode actuelle	Joback et Reid	Marrero et Pardillo
T_c	471	1.32	0.96	–
T_c	471	0.73	0.96	–
P_c	408	2.72	4.89	2.92
V_c	275	1.41	2.81	1.45

Tableau II.11 : Sommaire statistique de test de régression des résultats de propriétés étudiées par Wen et Qiang [36].

L'analyse de résultats du tableau (II.11) a montré que :

1. La température critique (T_C) : Le pourcentage de déviation d'une collection contient 471 composés organiques, était de l'ordre de 0.73% en cas d'utilisation de l'équation (II.43), équation basée sur la valeur expérimentale de la température d'ébullition, alors que ce pourcentage était de l'ordre de 1.32% en cas d'utilisation de l'équation (II.42).

2. La pression critique (P_C) : La comparaison de test d'une collection contient 408 composés organiques par plusieurs méthodes de contributions de groupes a montré que le pourcentage de la déviation approximative était de l'ordre de 2.72% pour la récente méthode, 4.89% pour la méthode de Joback et Reid [2] et de l'ordre de 2.92% pour la méthode de Marrero et Pardillo [35], chose qui signifie que le modèle actuel est plus précis que ceux des deux autres méthodes.

3. Le volume critique (V_C) : Le test d'une collection contient 275 composés organiques, a donné un pourcentage de l'ordre de 1.32% pour cette méthode, 2.81% pour la méthode de Joback et Reid [2] et de l'ordre de 1.45% pour la méthode de Marrero et Pardillo [35]. Donc le modèle du volume critique de Wen et Qiang [36] est plus précis que ceux de Joback et Reid [2] et de Marrero et Pardillo [35].

II.3-Critiques et choix des méthodes :

Afin de pouvoir choisir la méthode de prédiction convenable pour calculer la propriété du composé désiré, nous allons comparer les différentes méthodes de contributions de groupes utilisées pour réaliser ce travail puis nous allons analyser ces méthodes.

II.3.1-Comparaisons des méthodes de contributions de groupes :

Dans cette partie nous allons comparer les méthodes d'estimation selon le nombre de propriétés calculées, la simplicité et le nombre de groupes fonctionnels qui constituent chaque méthode. Les résultats de comparaison sont listés dans le tableau (II.12).

Méthode	Nombre de propriétés	Modèle de prédiction	Nombre de groupes
Joback et Reid	11	Niveau de premier ordre basé sur des contributions de groupes simples.	41
Constantinou et Gani	11	Deux niveaux : 1- Niveau de premier ordre basé sur des contributions de groupes simples.	78
		2- Niveau de deuxième ordre basé sur des contributions de groupes plus compliqués que ceux de premier ordre.	43
Marrero et Pardillo	4	Niveau de premier ordre basé sur des contributions des interactions de groupes simples.	167
Wilson et Jasperson	2	Deux niveaux : 1- Niveau de premier ordre basé sur des contributions des atomes.	43
		2- Niveau de deuxième ordre basé sur des contributions de groupes fonctionnels présents dans la molécule.	13
Wen et Qiang	3	Deux niveaux : 1- Niveau de premier ordre basé sur des contributions des interactions de groupes simples.	127
		2- Niveau de deuxième ordre basé sur des contributions de groupes fonctionnels présents dans la molécule.	13
Chein	1	Niveau de premier ordre basé sur des contributions de groupes simples.	40
Elbro et al	1	Niveau de premier ordre basé sur des contributions de groupes simples.	36

Tableau II.12 : Comparaison des méthodes de contributions de groupes.

II.3.2-Analyse des méthodes d'estimation :

Dans cette section nous allons analyser et identifier la méthode la plus précise pour estimer chaque propriété.

1. La température critique : Cette propriété dispose six méthodes d'estimation à savoir méthode de Joback et Reid [2], de Constantinou et Gani[3], de Marrero et Pardillo[35], de Wilson et Jasperson[34], de Wen et Qiang[36] et de Chein[24]. L'analyse des AAPEs de ces dernières, a montré que la méthode Marrero et Pardillo[35], en cas d'utilisation des valeurs expérimentales de la température d'ébullition, donne des valeurs de température critique plus précises que celles qui peuvent être obtenues par d'autres méthodes. D'autre côté, la méthode de Wilson et Jasperson[34] est la méthode la plus simple, car elle a le nombre de groupes le plus réduit. Elle se base sur les contributions des atomes qui constituent la molécule et couvre les deux espèces de composés organiques et non organiques. Finalement les méthodes de Joback et Reid[2] et de Chein[24], ont le domaine d'application le plus vaste aussi elles sont moins précises.

2. La pression critique : Le nombre des méthodes utilisées pour estimer cette propriété est égale à cinq. Ces méthodes sont les mêmes que celles utilisées pour estimer la température critique à l'exception de la méthode de Chein[24]. L'analyse des AAPEs de ces dernières, nous a conduit à observer que la méthode de Wen et Qiang[36] est plus précise que les autres méthodes. En deuxième ordre provient la méthode de Constantinou et Gani[3] qui est plus compliquée que la première, mais elle a un domaine d'utilisation plus vaste.

3. Le volume critique : Les méthodes de Joback et Reid[2], de Constantinou et Gani[3], de Marrero et Pardillo[35] et de Wen et Qiang sont toutes applicables pour estimer le volume critique et avec des précisions très proches l'une de l'autre, cependant la dernière méthode, a une erreur de prédiction plus basse. D'autre côté, la méthode de Joback et Reid[2], a une erreur plus grande mais elle est plus simple que les autres avec un domaine d'utilisation plus vaste.

4. La température d'ébullition : cette propriété dispose de 3 méthodes d'estimation à savoir méthode de Marrero et Pardillo[35], de Joback et Reid[2] et de Constantinou et Gani[3]. La méthode de Marrero et Pardillo[35] est basée sur deux modèles de prédiction.

Le premier modèle est similaire à celui de la méthode de Joback et Reid [2] tandis que le deuxième est spécifique à cette méthode. L'analyse des AAPEs des méthodes citées, a montré que le modèle spécifique de la méthode de Marrero et Pardillo[35] est plus précise que ceux des modèles des autres méthodes. D'autre côté, la méthode de Joback et Reid [2], a une erreur la plus grande.

5. L'ensemble de l'enthalpie standard de formation, de l'énergie standard de Gibbs, de l'enthalpie de vaporisation et de la capacité calorifique sont estimées par les mêmes méthodes, telles que les méthodes de Joback et Reid[2] et de Constantinou et Gani[3]. L'analyse des AAPEs de ces deux méthodes a montré que la méthode de Constantinou et Gani[3] est la plus précise pour estimer l'enthalpie de vaporisation et la capacité calorifique alors que la méthode de Joback et Reid [2] est la plus précise pour estimer l'enthalpie standard de Formation et l'énergie standard de Gibbs.

6. Le volume molaire du liquide : Cette propriété peut être calculée par les méthodes d'Elbro et al [21] et de Constantinou et Gani[3]. La précision de la deuxième est mieux que celle d'Elbro et al[21], mais plus compliqué et utilise une collection de groupes plus grande. De l'autre côte, la méthode d'Elbro[21] est limitée dans les applications en comparaison avec celle de Constantinou et Gani[3].

7. En ce qui concerne les autres propriétés, chacune d'elles a une seule méthode de prédiction.

Finalement il est possible de dire qu'il y a une règle de choix de la méthode d'estimation. Cette règle comprend la sélection de la méthode la plus simple et qui couvre la plus parts des familles chimiques.

II.4-Conclusion :

- La représentation simple de la structure moléculaire et la division de cette structure en plusieurs groupes simples sans prendre en compte les interactions entre ces groupes est insuffisante pour décrire le comportement de la molécule.
- La modélisation linéaire en tenant en compte les groupes simples est insuffisante pour développer des modèles d'estimation de propriétés assez précises.
- La modélisation non-linéaire, quelque soit le type de groupes utilisés simples ou complexe, donne des valeurs de propriétés plus précises que celle des modèles linéaires.
- La combinaison entre les différents types de groupes, simples ou complexe, dans un modèle linéaire, donne des valeurs ayant de précision acceptable.
- Les méthodes d'estimation basées sur les contributions des interactions de groupes donnent des valeurs précises quelque soit le type de modèle.

Chapitre III

Chapitre III

Implémentation informatique

III.1- Introduction :

Ce chapitre représente la partie pratique de ce travail. Dans cette partie nous essayons d'identifier les différentes classes qui constituent la bibliothèque et nous décrivons et discutons les étapes de l'implémentation informatique des procédures concernant les méthodes de contribution des groupes, en tenant compte des possibilités du FORTRAN 90.

III.2- Identification des classes :

Le choix que nous avons retenu consiste à considérer chaque propriété, parmi les propriétés étudiées, comme une classe indépendante. Chaque classe de propriété, dispose d'une ou plusieurs méthodes de contributions de groupes.

Comme exemple, on considère le schéma explicatif de la classe *Temp_Critique*.

Module *Temp_Critique*
Type TCPO Type TCSO
CG_Temp_Critique JR_Temp_Critique MP_Temp_Critique WJ_Temp_Critique WQ_Temp_Critique CT_Temp_Critique

Figure III.1 Schéma représente la structure de la classe *Temp_Critique*

Dans le langage de programmation orientée objet, le module que nous avons crée est connu comme une classe. Il est composé de la définition des types dérivés comme un nom de classe et des procédures opérantes sur cette classe appelées fonctions membres. Les constituants d'un type dérivé sont appelés données membres de la classe alors que la totalité

des données dans le module correspondent aux donnés membres statiques de la classe. Les variables qui ont le type TCPO et TCSO sont connus comme des objets.

En plus des classes de propriétés il se trouve une classe qui a un comportement général et peut être utilisée par chacune des classes des propriétés. Cette classe a été utilisée pour apporter les valeurs de contributions de groupes nécessaires au calcul de la propriété.

Les classes des propriétés précédentes sont toutes rassemblées dans un module unique et sous un même sous-programme. Ce regroupement permet de sélectionner la classe désirée ce qui implique le choix de la propriété à calculer et le choix de la méthode de calcul.
Le schéma de dépendance de toutes ces classes est représenté sur la figure (III.2).

III.2.1- Classe du comportement général :

La classe *Get_Valcont* a un rôle du comportement général qui se manifeste à l'importation des valeurs de contributions des groupes organiques constituant la molécule à partir des fichiers des données et les transfères vers la procédure de la méthode de calcul convenable de la classe de la propriété à calculer.

D'un autre côté, l'importation des valeurs de contributions de groupes nécessaires pour le calcul peut s'effectuer à l'aide des codes de ces derniers. La méthode de codification utilisée implique l'affectation d'un nombre entier pour chacun de ces groupes. L'arrangement de ces codes a été effectué selon l'arrangement, des groupes, donnée aux documents des différentes méthodes utilisées pour développer ce travail, alors que leur nombre est diffère d'une méthode à autre selon le nombre de groupes constituent les collections utilisées par chacune de ces méthodes. Comme exemple, la méthode de Joback et Reid utilise une collection contient 40 groupes. Donc le nombre de code des groupes s'étend de 1 jusqu'à 40. la distribution de ces codes commence du groupe CH_3 qui a le code « 1 », CH_2 qui a le code « 2 » et ainsi de suite jusqu'à la fin de la collection.

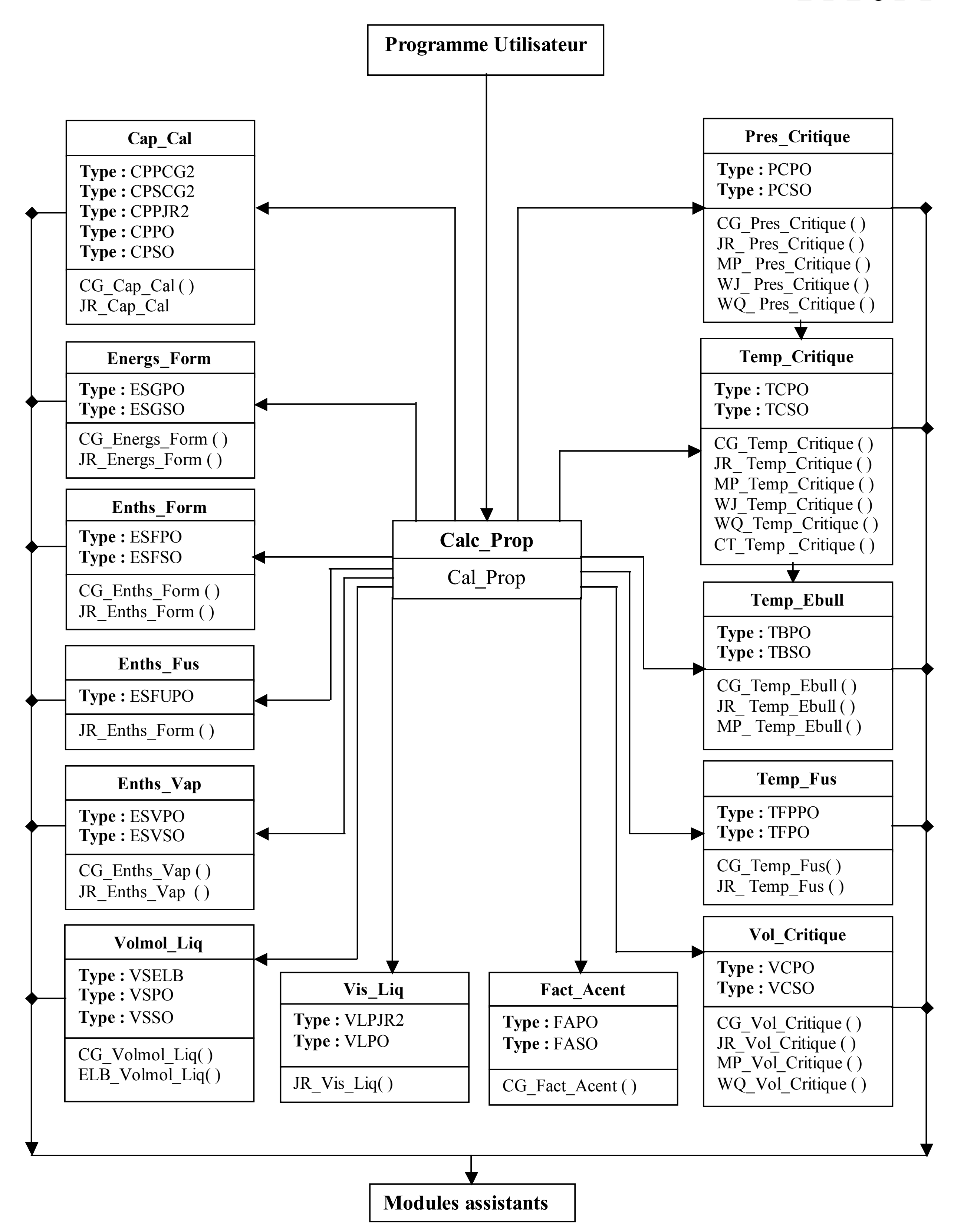


Figure III.2.a : Schéma de Dépendance des classes de la bibliothèque.

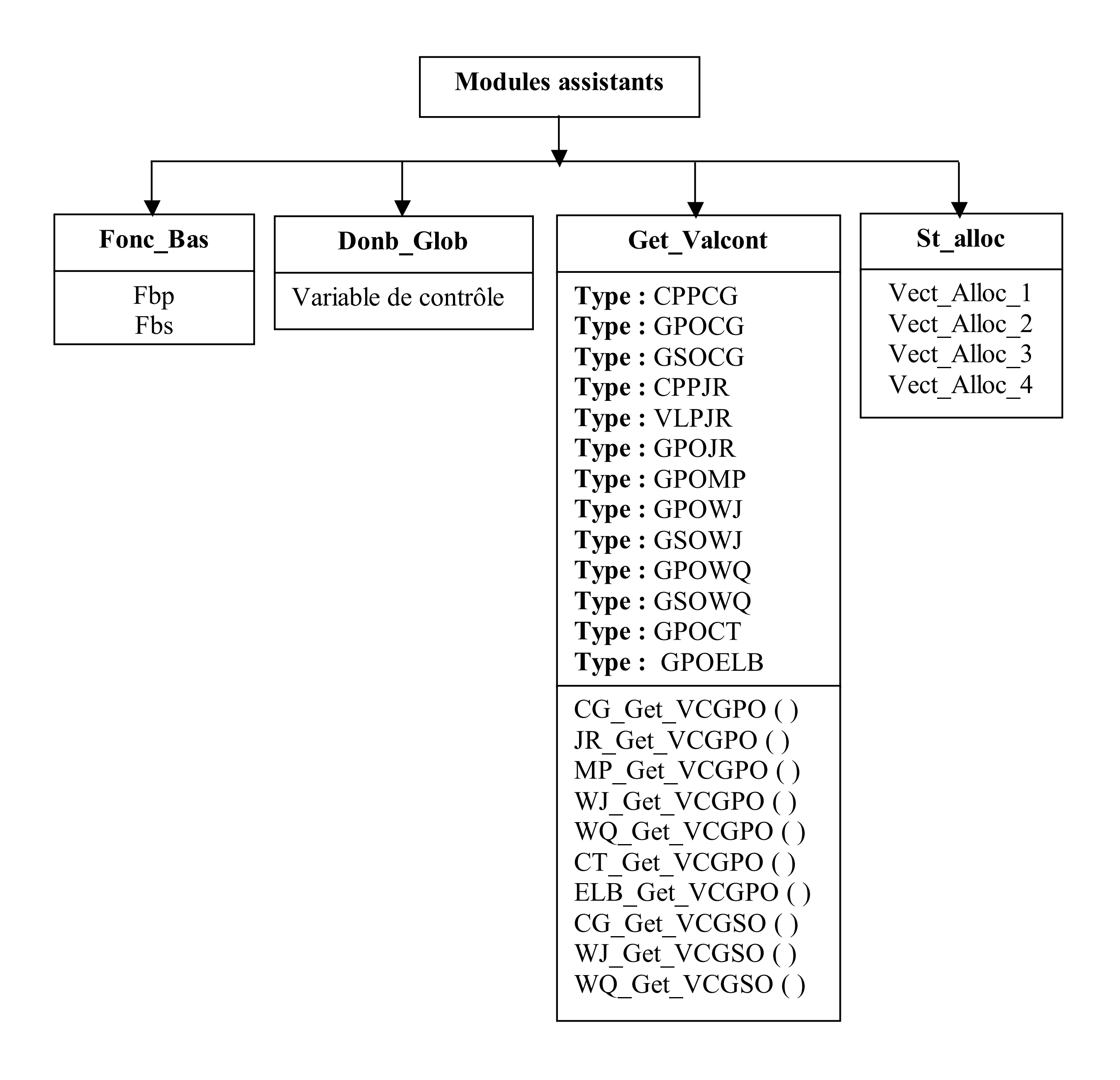


Figure III.2.b : Schéma de Dépendance des classes de la bibliothèque.

L'expression « classe du comportement général » signifie que cette classe est utilisée par toutes les classes de propriétés. On peut dire que cette classe joue le rôle de serveur des données fournissant les valeurs nécessaires aux classes de propriétés. L'organisation de cette classe est basée sur une collection de structures de données. Parmi ces dernières il y a celles qui sont constitués solen le nombre des propriétés calculées par chacune des méthodes utilisées pour construire la bibliothèque et peuvent contenir des valeurs de type réel ou des valeurs rassemblées dans un autre type dérivé. Comme exemple on considère la structure (Type dérivé) caractérisant les différentes propriétés calculables par la méthode de Joback et Reid [2]. Ce type dérivé peut s'écrire sous la forme suivante :

```
Type GPOJR                      ! Type groupes de premier ordre

Real            :: CTCP         ! CTCP Contribution Température critique
                                ! de premier ordre
Real            :: CPCP         ! CPCP Contribution Pression critique de
                                ! premier ordre
Real            :: CVCP         ! CVCP Contribution Volume critique de
                                ! premier ordre
Real            :: CTBP         ! CTBP Contribution Température
                                ! d'ébullition de premier ordre
Real            :: CTFPP        ! CTFPP Contribution Température de
                                ! fusion de premier ordre
Real            :: CESFP        ! CESFP  Contribution Enthalpie standard
                                ! de Formation de premier ordre
Real            :: CESGP        ! CESGP  Contribution Enthalpie standard
                                ! de Gibbs de premier ordre
Real            :: CESVP        ! CESVP  Contribution Enthalpie standard
                                ! de Vaporisation de premier ordre
Real            :: CESFUP       ! CESFUP Contribution Enthalpie standard
                                ! de Fusion de premier ordre
Type(CPPJR)     :: CCPP         ! CCPP   Contribution Capacité calorifique
                                ! de premier ordre
Type(VLPJR)     :: CVLP         ! CCPP   Contribution Viscosité Liquide
                                ! de premier ordre
End Type GPOJR
```

Comme le représente la description de la structure ci-dessus, on peut extraire les éléments essentiels suivants :

Type : déclare le début du type dérivé.

GPOJR : codification décrivant le nom de ce type dérivé. Ce nom représente l'abréviation de l'expression « groupe de premier ordre de Joback et Reid »

CTCP ~ CESFUP : représente les abréviations des noms de contributions des différentes propriétés calculables par cette méthode. Chacune de ces quantités a une valeur réelle unique.
CCPP, CVLP : représente les abréviations des noms des contributions restées. La notation la plus importante est que l'une de ces quantités a plusieurs valeurs de contributions de groupes, donc il fallait les mettre sous forme de sous types dérivés contenus dans le type dérivé de base (Type GPOJR)
Il est à noter aussi que chacun des noms abrégés de différentes contributions des propriétés est constitué de trois classes. Comme exemple, soit le nom abrégé concernant la température critique.

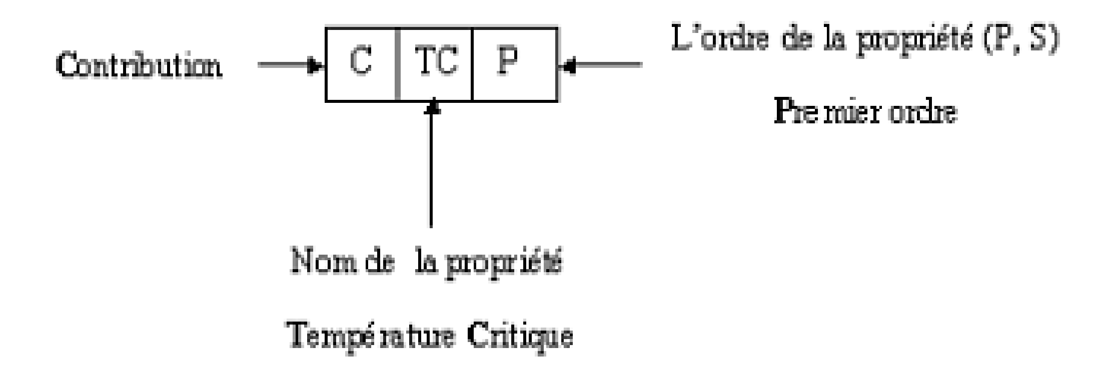


Figure III- 3 : Règle de nomination des contributions des groupes

Donc la signification de l'abréviation ci-dessus est « **C**ontributions de la **T**empérature **C**ritique de **P**remier ordre ».
End Type GPOJR : déclare la fin de l'instruction type dérivé des groupes de premier ordre de Joback et Reid.

Tous les types dérivés, caractérisant les différentes techniques utilisées à la conception de la bibliothèque ont le même principe de la structure décrite précédemment. Ces types dérivés sont tous regroupés dans cette classe.

En plus de la collection des structures de données, la classe *Get_Valcont* dispose de plusieurs procédures. Chacune d'elles concernant une méthode déterminée et agissant sur le type dérivé correspondant à cette méthode. Il est à noter qu'il y a des méthodes basées sur

deux types des groupes. Cette espèce des méthodes dispose de deux procédures, l'une pour les groupes de premier ordre et l'autre pour les groupes de deuxième ordre.

Les procédures des groupes de premier ordre autant que les procédures des groupes de deuxième ordre dispose chacune d'elles d'un nom générique regroupant la totalité des noms des méthodes disponibles. Comme exemple on considère la procédure réservée à la méthode de Joback et Reid [2], agissant sur le type dérivé « Type GPOJR » décri précédemment.

Subroutine JR_Get_VCGPO(IDGPO,VCGPO)		
arguments	type	Description
IDGPO	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de premier ordre.
VCGPO	Tableau de type(GPOJR)	Tableau dynamique contient les valeurs de contributions des groupes de premier ordre de type 'GPOJR'.

Tableau III.1 : Exemple illustre un modèle d'une procédure d'importation des valeurs de contributions de groupes.

D'après ce tableau, nous pouvons tirer les éléments constituants suivants :

Subroutine: déclare le début de sous-programme.

JR_Get_VCGPO : est le nom abrégé de sous-programme. Ce nom est divisé en trois parties :

JR : Abréviation décrivant le nom de la méthode. Dans ce cas « JR = Joback et Reid »

Get : Mot anglaise qui signifie « apporter »

VCGPO : Abréviation de l'expression « Valeur de contribution des groupes de premier ordre »

La totalité du nom « JR_Get_VCGPO » signifie « apporter les valeurs de contributions des groupes de premier ordre de Joback et Reid »

En plus, il se trouve deux arguments :

IDGPO : Abréviation décrivant le nombre entier identifiant le groupe de premier ordre.

VCGPO : Abréviation décrivant la valeur de contribution des groupes de premier ordre. Cette quantité a le type « Type dérivé GPOJR »

Il est à noter que le sous-programme précédent est utilisé pour apporter les valeurs de contributions des groupes de toutes les propriétés calculables par la méthode de Joback et Reid et les transférer vers les différentes classes de ces propriétés.

De la même façon les fonctions d'importation des valeurs de contributions des groupes des autres méthodes ont le même principe mais avec des modifications sur le nom du sous-programme; par exemple dans la méthode de Constantinou et Gani ce nom est devenu « CG_Get_Valcont » et sur le type de l'argument « VCGPO » ; par exemple le type de cet argument dans la méthode de Constantinou et Gani devient «GPOCG : Nom abrégé du type dérivé qui signifie groupes de premier ordre de Constantinou et Gani »

Il est à noter aussi que les procédures d'importation de valeurs de contributions des groupes de toutes les méthodes utilisent le même nom générique « Get_VCGPO » et que les procédures d'importation des valeurs de contributions des groupes de seconde ordre ont le nom générique « Get_VCGSO »

III.2.2- Classes de propriétés :

Dans cette section nous allons expliquer le principe de base et les règles utilisées pour réaliser les différentes classes des propriétés. De la même façon que la classe du comportement générale, la totalité des classes des propriétés peuvent contenir les éléments essentiels suivants :

1. La déclaration des classes et des modules assistants.
2. La déclaration des types dérivés caractérisant la classe.
3. L'implémentation des fonctions ou des procédures nécessaires agissant sur les types dérivés.

III.2.2.1- Déclaration des classes et des modules assistants :

Cette section de la classe peut contenir soit la déclaration des classes et des modules assistants en même temps, soit la déclaration des modules assistants seulement, ce qui signifie que la partie déclarative de chacune des classes peut être soit de première catégorie (modules assistants seulement), soit de deuxième catégorie (classes et modules assistants en même temps).

1) Première catégorie :

Cette classe est indépendante des autres classes, cela signifie que les modèles des différentes méthodes de calcul concernant la propriété de cette classe ne nécessitent pas des valeurs de propriétés des autres classes. Comme exemple on considère la partie déclarative de la classe *Temp_Ebul*

```
Module Temp_Ebull
!\Modules
 Use Donb_Glob
 Use Fonc_Bas
 Use Get_Valcont
```

Comme la représente la section ci-dessus nous constatons qu'elle contient la déclaration des modules assistants et la déclaration de module du comportement général seulement.

2) Deuxième catégorie :

Classe qui contient une ou plusieurs fonctions ou procédures nécessitant des valeurs des propriétés des autres classes. Comme exemple on considère la partie déclarative de la classe *Temp_Critique*.

```
 Module Temp_Critique
!\Modules
Use Donb_Glob
Use Fonc_Bas
Use Get_Valcont
Use Temp_Ebull
```

Comme la représente cette partie, nous constatons qu'elle contient la déclaration de la classe *Temp_Ebull* ceci qui veut dire qu'il y a une ou plusieurs fonctions ou procédures, de cette classe, qui utilisent la valeur de la température d'ébullition pour calculer la température critique.

Nous pouvons dire aussi qu'il y a une relation entre la classe *Temp_Ebull* et la classe *Temp_Critique*. Dans les langages de type objet, cette relation est appelée « Héritage » c'est à dire une classe hérite des propriétés d'une autre classe (héritage simple) ou de plusieurs classes (héritage multiple). Dans notre cas la classe *Temp_Critique* hérite des propriétés de la

classe *Temp_Ebull*. Le type de cette relation appelé « Utilisation », c'est-à-dire, il y a une classe qui utilise une autre classe mais aucune des deux classes est inclue dans l'autre.

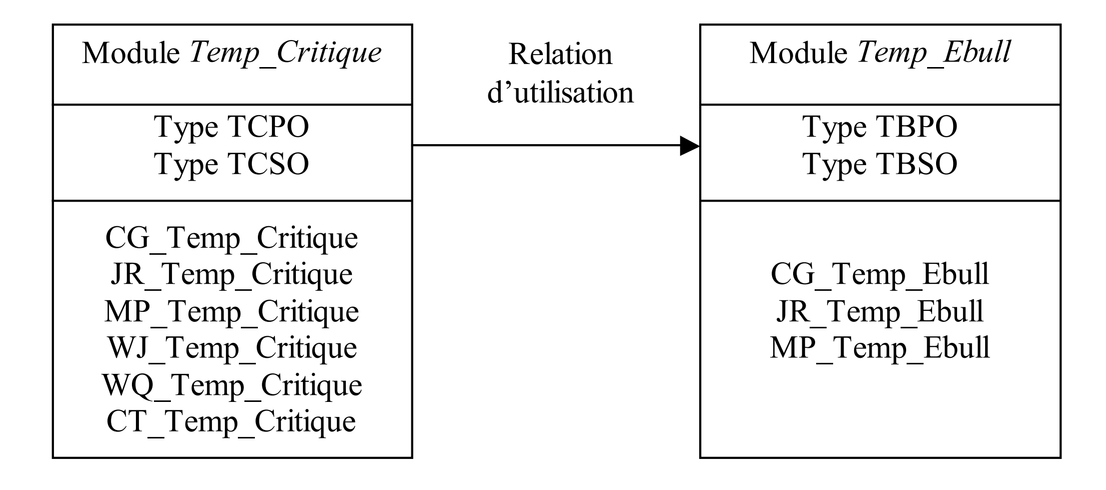


Figure III.4 Schéma représente la relation d'utilisation

III.2.2.2- Déclaration de types dérivés :

Dans cette section, nous essayons d'expliquer les règles utilisées pour construire les différents types dérivés concernant chacune des classes des propriétés.

Contrairement de la classe *Get_Valcont*, les types dérivés concernant les classes des propriétés ont été construis selon le nombre des méthodes utilisées pour calculer chacune des propriétés, c'est-à-dire, le nombre de contributions des groupes arrangées dans le type dérivé est égale au nombre des méthodes utilisées pour calculer la propriété. Il est à noter qu'il y a des méthodes qui disposent de deux nivaux de contributions des groupes. Pour cela on a vu qu'il est préférable de construire deux types dérivés, l'un pour les groupes de premier ordre et l'autre pour les groupes de deuxième ordre.

Il est à noter que chacune des contributions de groupes contenu dans le type dérivé est représentée sous forme d'un tableau des valeurs réelles dont la dimension est inconnue et peut être déterminé durant l'utilisation selon les besoins de l'utilisateur. La règle de nomination des types dérivés et des contributions de groupes est similaire à celle utilisée aux types dérivés de la classe *Get_Valcont* mais avec une petite modification de l'arrangement.

Pour illustrer ce qu'a été décrit au dessus, on prend l'exemple qui représente la partie déclarative concernant les types dérivés caractérisant la classe *Temp_Critique*.

```
!/========Type dérivé de premier ordre==========
Type TCPO
Private
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPCG
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPJR
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPMP
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPWJ
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPWQ
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCPCT
End Type TCPO
!/========= Type dérivé de deuxième ordre =======
Type TCSO
Private
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCSCG
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCSWJ
 Real, Dimension (:),   Pointer ::  TCSWQ
End Type TCSO
!/=======================================
```

Le nom de chacun des types dérivés illustrés au dessus apparaît sous forme d'une abréviation et se divise en deux sections :

1. La première décrit le nom de la propriété.
2. La deuxième section décrit l'ordre des contributions.

Pour illustrer cette règle de nomination des types dérivés, on considère les deux exemples suivants :

Nom du type dérivé	Nom de la propriété	Symbole de la propriété	Ordre des contributions	Symbole de l'ordre
TCPO	La température critique	**TC**	Contribution de premier ordre.	**PO**
TCSO	La température critique	**TC**	Contribution de deuxième ordre	**SO**

Tableau III.2 : Exemple illustre la règle de nomination des types dérivés.

En ce qui concerne la nomination de contributions constituant chacun des types dérivés on peut dire que le nom abrégé est constitué de trois sections :

1. La première concernant le nom décrivant la propriété.
2. La deuxième concernant l'ordre des contributions (P, S)
3. La troisième concernant le nom de la méthode.

Nom de la propriété	Ordre des Contributions	Nom de la méthode	Nom abrégé
Température critique(**TC**)	Premier ordre (**P**)	Méthode de Constantinou et Gani (**CG**)	**TCPCG**
TCPCG : Température **C**ritique de **P**remier ordre de **C**onstantinou et **G**ani			

Tableau III.3 : Exemple illustre la règle de nomination des contributions constituant les types dérivés concernant les classes des propriétés.

L'instruction *Private* permet d'encapsuler les constituants individuels du type dérivé. Cela signifie qu'en cas d'utilisation du module qui contient ce type dérivé dans une autre unité de programme il est possible de définir les types dérivés TCPO et TCSO mais les constituants individuels comme par exemple (TC1%TCPCG et TC2%TCSWJ) ne sont pas accessibles pour ce programme. Donc il faut passer par l'intermédiaire des procédures publiques comme par exemple (CG_Temp_Critique, WJ_Temp_Critique, ..) qui joue le rôle d'interface entre le programme utilisateur et les données individuels.

Il est à noter que les règles citées précédemment sont applicables pour les types dérivés concernant la plus part des classes des propriétés. Cela veut dire qu'il y a des classes qui n'obéissent pas à ces règles telles que les classes des propriétés qui ont plusieurs contributions. Autrement dit chacune des contributions de groupes est constituée de sous-contributions comme le cas de la capacité calorifique de quelques méthodes comme la méthode de Constantinou et Gani et la méthode de Joback et Reid.

L'idée utilisée pour construire les types dérivés concernant ce type des classes est basée sur les deux idées précédentes, c'est-à-dire, sur l'idée de construction des types dérivés de la classe du comportement général et celle de construction des types dérivés concernant les clases des propriétés. La règle comprend en premier lieu la construction des types dérivés qui rassemblent les sous-contributions des groupes de chacune des méthodes utilisées à la conception de cette classe de la même façon que celles utilisées à la conception des types dérivés de la classe du comportement général *Get_Valcont*, mais cette fois-ci les sous-contributions n'ont pas des valeurs réelles uniques et chacune d'elles apparaît sous forme d'un tableau des valeurs réelles.

Deuxièmement, la construction du type dérivé caractérisant la classe et d'une manière similaire à ceux des classes de propriétés, est constituée par les types dérivés décrits précédemment de chacune des méthodes utilisées, mais cette fois et au contraire aux types dérivés des classes de propriétés, les contributions n'ont pas des tableaux des valeurs réelles et elles apparaissent sous forme des contributions qui ont le type 'sous type dérivé de chacune des méthodes utilisées'.

Pour l'illustration on considère la partie déclarative du type dérivé de la classe capacité calorifique *Cap_ Cal*.

```
!\========================================
Type CPPCG2            ! Type Capacité calorifique CGPO
Private
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpap2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpbp2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpcp2
End Type CPPCG2
!\=======================================
Type CPSCG2            ! Type Capacité calorifique CGSO
Private
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpas2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpbs2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpcs2
End Type CPSCG2
!\========================================
Type CPPJR2            ! Type Capacité calorifique JRPO
Private
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpap2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpbp2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpcp2
Real, Dimension (:),  Pointer ::  cpdp2
End Type CPPJR2
!\========================================
Type CPPO      ! Type CPPO caractérisant la classe
Private
 Type(CPPCG2) ::  CPPCG
 Type(CPPJR2)  ::  CPPJR
End Type CPPO
!/========================================
Type CPSO      ! Type CPSO caractérisant la classe
Private
Type(CPSCG2) ::  CPSCG
End Type CPSO
!/========================================
```

La partie déclarative décrite précédemment peut se divise en deux sections des types dérivés:

1. La première contient trois sous-types dérivés. Les deux premières caractérisant les sous-contributions des deux niveaux de contribution des groupes de premier et de deuxième ordre respectivement de la méthode de Constantinou et Gani. Le troisième sous-type caractérisant les contributions de premier ordre de la méthode de Joback et Reid. Le chiffre '2', indiqué à la fin des noms des contributions concernant les trois types dérivés précédents, sert à distinguer entre ces dernières et les types dérivés des mêmes méthodes rencontrés dans la classe *Get_Valcont*.

2. La deuxième contient deux types dérivés caractérisant cette classe. Le premier contient les contributions de premier ordre représentant les sous contributions des groupes (rassemblés dans les sous-types dérivés CPPCG2, CPPJR2) des deux méthodes utilisées (la méthode de Constantinou et Gani et de Joback et Reid) et le deuxième contient les contributions de deuxième ordre représentant les sous contributions des groupes de deuxième ordre(rassemblés dans le sous-type dérivé CPSCG2) de la méthode de Constantinou et Gani.

III.2.2.3- Implémentation des fonctions :

Dans cette section nous essayons en premier lieu d'expliquer la manière suivie pour implémenter les fonctions ou les procédures des différentes techniques de calcul utilisées pour construire les classes des propriétés, puis de déterminer les sous-programmes des différentes méthodes caractérisant chacune des classes des propriétés.

III.2.2.3.1- Etapes de l'implémentation :

1. Nomination :

La règle utilisée pour tous les sous-programmes prend en considération l'appellation par un nom composé de deux éléments:

- Abréviation désignant le nom de la méthode.
- Abréviation désignant le nom de la propriété.

Pour illustrer cette règle on considère les exemples suivants :

Nom du sous-programme	**Nom de la méthode**	**Nom abrégé de la méthode**	**Nom de la propriété**	**Nom abrégé de la propriété**
CG_Temp_Critique	Méthode de Constantinou et Gani	**CG**	La température critique	Temp_Critique
CG_Press_Critique	Méthode de Constantinou et Gani	**CG**	La pression critique	Press_Critique
JR_Temp_Critique	Méthode de Joback et Reid	**JR**	La température critique	Temp_Critique

Tableau III.4 : Exemples illustrent la règle de nomination des sous-programmes.

2. Arguments :

Les arguments des sous-programmes sont définis comme étant des quantités caractérisant les fonctions ou les modèles des méthodes de prédiction des propriétés. Ces quantités ne sont pas constantes et leurs valeurs peuvent être déterminées durant le fonctionnement et selon le cas d'utilisation. Ces arguments peuvent être déterminés suivant le principe de chacune des méthodes utilisées. On peut classer ces arguments en deux catégories:

- Les arguments globaux (arguments de base)
- Les arguments spécifiques.

a. Arguments globaux :

Les arguments globaux ou les arguments de base sont des variables utilisées dans les sous-programmes caractérisant chacune des fonctions ou de modèles des propriétés concernant les méthodes de prédictions utilisées à la conception de la bibliothèque. Chaque méthode de prédiction a un nombre déterminé des arguments de base selon l'ordre de cette méthode (primaires ou secondaires)

b. Arguments spécifiques :

Les arguments spécifiques sont des variables complétant des arguments de base. L'utilisation de ces quantités concerne seulement les modèles de quelques propriétés ayant des cas de calcul spécifiques.

3. Sous-programmes modèles :

Les sous-programmes modèles sont des sous-programmes représentant les modèles caractérisant chacune des méthodes de prédiction utilisées à la conception de la bibliothèque. Le rôle de chacun de ces modèles est conçu pour construire les sous-programmes caractérisant chacune des propriétés calculable par la méthode convenable à ce modèle. La totalité de ces modèles peut être classer en deux types :

a) Modèles globaux :

Les sous-programmes modèles globaux sont des entités basant sur les arguments globaux seulement. Le sous-programme modèle global de chacune des méthodes de prédiction est utilisé pour construire la plus part des sous-programmes caractérisant les propriétés calculables par cette méthode. La structure de chaque sous-programme modèle peut contenir les éléments constituants suivants :

Subroutine NDM_NDP (Les arguments globaux, SP)
NDM : est le nom de la méthode. **NDP :** est le nom de la propriété. **SP :** est le symbole de la propriété.

Tableau III.5 : La structure d'un sous-programme modèle global.

Comme exemple on considère le modèle de Joback et Reid.

Subroutine JR_NDP(IDGPO, NCGPOTI, SP)		
arguments	type	Description
IDGPO	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de premier ordre.
NCGPOTI	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient le nombre de contributions des groupes de premier ordre de type (i)
SP	Flottant	Réel représente le symbole de la propriété.

Tableau III.6 : Le modèle de Joback et Reid[2].

Le sous-programme modèle de Joback et Reid[2] est applicable pour toutes les propriétés calculables par cette méthode, mais à l'exception de la pression critique, la capacité calorifique et la viscosité liquide qui ont des modèles spécifiques.

b) Modèles spécifiques :

Ce type est conçu aux propriétés qui ont des sous-programmes qui n'obéissent pas à la règle de construction basée sur les modèles globaux caractérisant chacune des méthodes de prédiction et aussi aux modèles qui ont une seule propriété. Il est à noter que ces modèles sont basés sur les arguments globaux en plus des arguments spécifiques. La structure du modèle représentant les sous-programmes de ces propriétés peut être représenter de la manière suivante :

Subroutine NDM_NDP (Les arguments globaux, SP, les arguments spécifiques)
NDM : décrit le nom de la méthode. NDP : décrit le nom de la propriété. SP : décrit le symbole de la propriété.

Tableau III.7 : La structure d'un sous-programme modèle spécifique.

Comme exemple on considère le modèle de la capacité calorifique (Cp) de Constantinou et Gani.

Subroutine CG_Cap_Cal(IDGPO, IDGSO, NCGPOTI, NCGSOTJ, T, CP, W)		
arguments	type	Description
IDGPO	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de premier ordre.
IDGSO	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de deuxième ordre.
NCGPOTI	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient le nombre de contributions des groupes de premier ordre de type (i)
NCGSOTJ	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient le nombre de contributions des groupes de deuxième ordre de type (j)
T	Flottant	La température en Kelvin (K)
CP	Flottant	Réel décrivant la capacité calorifique.
W	Entier	Constante égale à '1' en cas de prédiction de deuxième ordre, et égale à '0' en cas de prédiction de premier ordre

Tableau III.8 : Le modèle de la capacité calorifique de Constantinou et Gani [33].

III.2.3- Outils de gestion des classes :

Afin de faciliter le fonctionnement des classes, d'allouer l'espace des tableaux et d'éviter la répétition des formules communes, nous avons construit des modules qui ont un comportement général. Ces modules ont été utilisés par toutes les classes de la bibliothèque.

III.2.3.1- Module fonction basique « Fonc_Bas » :

Ce module contient quelques formules de base utilisées par les classes des propriétés. La construction de ce module sert à éviter la duplication d'écriture des formules communes. Comme exemple on considère la fonction de sommation des groupes de premier ordre:

Real Function Fbp (VCGPO, NCGPOTI)		
arguments	type	Description
VCGPO	Flottant	Réel décrivant la valeur de contribution des groupes de premier ordre
NCGPOTI	Entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres de contribution des groupes de premier ordre des types (i)

Tableau III.9 : La fonction de sommation des groupes de premier ordre.

III.2.3.2- Variables de contrôle :

Ces quantités sont des variables globales déclarées dans le module *Donb_Glob*. A l'exception de quelques variables initialisées dans ce module, il revient à l'utilisateur de définir leurs valeurs à chaque utilisation. Ces variables permettent la mise en œuvre du bon fonctionnement du programme. Les contenus de ce module sont systématiquement exportés vers toutes les classes de la bibliothèque. Ces variables sont :

- La constante dp = selected_real_kind(13) : C'est l'entier décrivant la précision réelle flottante en double précision. Sa valeur dépend du compilateur.
- La constante rp : C'est l'entier décrivant la précision réelle utilisée dans la bibliothèque. Par défaut, il est affecté à la valeur dp.
- IDGPO : Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de premier ordre.
- IDGSO : Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de deuxième ordre.
- IDNM : Entier décrit le code de la méthode utilisée pour estimer la propriété désirée.
- IDMP : Entier décrit le code de la propriété à calculer.
- NCGPOTI : Tableau dynamique des entiers contient les nombres de contributions des groupes de premier ordre de type (i).
- NCGSOTJ : Tableau dynamique des entiers contient les nombres de contributions des groupes de deuxième ordre de type (j).
- NTGPO : C'est l'entier décrivant le nombre de types des groupes de premier ordre.

- NTGSO : C'est l'entier décrivant le nombre de types des groupes de deuxième ordre.
- NOP : Réel décrivant le nom de la propriété désiré à calculer.
- CME : Entier décrivant le choix de la méthode d'estimation.
- CMP : Entier décrivant le choix du modèle de prédiction.
- NR : Entier décrivant le nombre de cycles.
- NTA : Entier décrivant le nombre total des atomes.
- T : Flottant décrivant la température en kelvin.
- W : Entier décrit le choix du niveau de prédiction dans la méthode de Constantinou et Gani. Cet entier égale à '0' dans le cas de prédiction de premier ordre, et '1' dans le cas de prédiction de deuxième ordre.
- MW : Le poids moléculaire.
- TB : La température d'ébullition.

En plus, il se trouve la déclaration des symboles des différentes propriétés utilisées à la conception de cette bibliothèque.

III.2.3.3- Procédures d'allocation dynamiques :

Les procédures d'allocation dynamiques sont chargées pour deux types des tableaux : les réelles et les entiers et pour une seule dimension et deux dimensions. Elles s'appliquent pour les tableaux de type POINTER et allouent les variables suivant les besoins de l'utilisateur. Ces procédures sont regroupées dans le module *St_Alloc* sous un nom générique Vect_Alloc. Comme exemple on considère le sous programme d'allocation d'un tableau des entiers d'une seule dimension :

SubroutineVect_alloc_1(Vect, Deb1, Fin1)		
arguments	type	Description
Vect	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers d'une seule dimension.
Deb1	Entier	Valeur entière déclare le début de tableau Vect.
Fin1	Entier	Valeur entière déclare la fin de tableau Vect.

Tableau III.10 : Allocation d'un tableau dynamique des entiers d'une seule dimension.

III.2.4- Classe TLV-TWA :

Un autre type des classes de propriétés est celui de la classe TLV-TWA. Cette classe qui forme un cas particulier n'obéit pas à la règle de construction des classes précédentes. Contrairement aux autres classes, cette classe n'utilise pas la classe du comportement général *Get_Valcont*. L'importation des valeurs de contribution des groupes nécessaires pour prédire la propriété convenable à cette classe est faite donc à l'aide d'une procédure contenue dans cette dernière et pas dans la classe du comportement général *Get_Valcont*.

Il est à noter que la partie déclarative réservée aux classes et aux modules assistants, ne contient que le module *Fonc_bas* (fonction de base) et la partie déclarative concernant les types dérivés contient un seul type dérivé. La structure de ce type contient deux quantités concernant les contributions des groupes des catégories A et B respectivement. La description de cette structure peut s'écrire sous la forme suivante :

```
Type TLVTW
Private
 Real ::  CGPOCA ! Contribution de groupes de premier ordre de catégorie A
 Real ::  CGPOCB ! Contribution de groupes de premier ordre de catégorie B
End Type TLVTW
```

En ce qui concerne les différentes procédures qui peuvent constituer cette classe il est possible de dire que cette dernière contient deux sortes des procédures. La première est conçue pour jouer le rôle d'importateur des valeurs de contributions nécessaires pour calculer la propriété. De la même façon aux autres classes, la deuxième est conçue pour calculer la propriété elle-même. La description de ces procédures est la suivante :

Subroutine TW_Get_VCGPO (IDGPO, VCGPO)		
arguments	type	Description
IDGPO	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes de premier ordre.
VCGPO	Tableau flottant de type(TLVTWA)	Tableau dynamique contient les valeurs de contributions des groupes de premier ordre de type 'TLVTWA'.

Tableau III.11 : Le modèle de sous-programme d'importation des valeurs de contributions des groupes de TLV-TWA.

Subroutine CAL_TW(IDGA,IDGNA,IDGPOL,NCGATI,NCGNATJ, TSNGPOL,TSPDC,TSADC,TSHAL,TSN,TW)		
arguments	type	Description
IDGA	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes aromatiques.
IDGNA	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient les nombres d'identification des groupes non aromatiques.
IDGPOL	Entier	Entier identifiant le nombre d'identification du groupe polaire
NCGATI	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient le nombre de contributions des groupes aromatique de type (i)
NCGNATJ	Tableau entier	Tableau dynamique des entiers contient le nombre de contributions des groupes non aromatique de type (j)
TSNGPOL	Entier	Test sur le nombre des groupes polaires.
TSPDC	Entier	Test sur la polarité des composés.
TSADC	Entier	Test sur l'aromaticité des composées.
TSHAL	Entier	Test sur la totalité des groupes non polaires, sont tous 'Cl ou Br' ou non.
TSN	Entier	Test sur la totalité des groupes polaires, sont tous 'N' ou non.
TW	Flottant	Réel représente la propriété à calculer.

Tableau III.12 : Le modèle de sous-programme de calcul de TLV-TWA.

III.3- Module global Cal_Prop :

Le module *Calc_Prop* est une construction qui rassemble la définition de toutes les classes des propriétés décrites précédemment à l'exception de la classe *TLV-TWA* qui forme un cas particulier. La structure de ce module contient deux éléments essentiels sont la partie déclarative réservée à la définition des différentes classes utilisées par ce module et le sous-programme du comportement général.

L'objectif du sous-programme global est conçu pour organiser la totalité des classes des propriétés, facilite leur utilisation et générer l'interface entre le programme utilisateur et la bibliothèque (BProPT). Il peut être illustré ci-dessous:

Subroutine Cal_Prop (IDNP, IDNM, IDGPO, NCGPOTI, IDGSO, NCGSOTJ, NOP, W, CME, NTA, NR, CMP, FC,T,MW,TB)

- IDNP : est un entier décrit le code de la propriété désirée à calculer. Le nombre des codes utilisés à cet effet correspondant au nombre des propriétés disponibles ou utilisées pour construire la bibliothèque mais toujours à l'exception de 'TLVTWA' et à condition que la définition de la classe convenable à cette propriété est présente dans la partie déclarative du module *Cal_Porp*. Les valeurs de codes des propriétés sont sélectionnées pour s'étendre de '1' jusqu'à '13'. La distribution de ces codes est devenue comme suite :

  Le code '1' est réservé à la température critique. Donc une valeur de IDNP=1 signifie que la propriété sélectionnée est celle de la température critique. De la même manière, la totalité des codes et des propriétés correspondantes sont listée dans le tableau (III.13):

Le code	La propriété correspondante
1	La température critique (TC)
2	La pression critique (PC)
3	Le volume critique (VC)
4	La température d'ébullition (TB)
5	La température de fusion (TFP)
6	Energie Standard de Gibbs (ESG)
7	Enthalpie standard de vaporisation (ESV)
8	Enthalpie standard de Formation (ESF)
9	Enthalpie standard de fusion (ESFU)
10	Volume Molaire du liquide (Vs)
11	Le facteur acentrique (Fa)
12	La capacité calorifique (CP)
13	La viscosité Liquide (VL)

Tableau III.13 : Le code et la propriété correspondante.

- IDNM : entier décrit le code de la méthode utilisée pour estimer la propriété à calculer. Le nombre de ces codes est égale au nombre des méthodes utilisées pour réaliser ce travail. La totalité des codes et des méthodes correspondantes est donnée dans le tableau (III.14):

Le code	La méthode correspondante
1	La méthode de Constantinou et Gani.
2	La méthode de Joback et Reid.
3	La méthode de Marrero et Pardillo.
4	La méthode Wilson et Jasperson.
5	La méthode de Wen et Qiang.
6	La méthode de Chein-Hsiun Tu
7	La méthode de Elbro et Al.

Tableau III.14 : Le code et la méthode correspondante.

Pour obtenir la définition des autres arguments caractérisant le sous-programme global *Cal_Prop*, voir les variables de contrôle.

III.4- Conclusion :

Le FORTRAN 90 est un langage moderne et puissant. Il cite plusieurs fonctions plus fortes que celles des autres langages comme les tableaux. D'un autre côté et malgré que le FORTRAN 90 n'est pas un vrai langage de programmation orientée objet il supporte plusieurs concepts de programmation orientée objet comme l'encapsulation de données, la sur-définition des fonctions et la définition des types dérivés. Dans ce chapitre on a essayé d'expliquer les règles qu'on a utilisé pour implémenter cette bibliothèque à savoir l'identification des différentes classes et aussi d'expliquer les étapes de l'implémentation informatique de procédures des méthodes de contributions de groupes selon les principes de la programmation orientée objet et en utilisant le FORTRAN 90.

Chapitre IV

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1- Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter :

1. Les différentes propriétés étudiées pour développer la bibliothèque en précisant laquelle qui représente une propriété primaire (propriété dépend de la structure moléculaire seulement) ou secondaire (propriété dépend de la structure moléculaire en addition à la température ou à la pression) et aussi la distribution de codes de ces propriétés et la distribution de codes des méthodes utilisées pour estimer chacune de ces propriétés.
2. Un sommaire statistique représentant le test, des différentes procédures qui constituent la bibliothèque.
3. L'explication des étapes nécessaires pour lier un programme utilisateur à la bibliothèque et comment faire appel cette bibliothèque en FORTRAN 90.
4. Exemple d'un programme utilisateur écrit en FORTRAN 90.

IV.2- Bibliothèque développée :

Le résultat du travail qu'on a fait est une bibliothèque de procédures de calcul de 13 propriétés physiques et thermodynamiques basées sur sept méthodes de contributions de groupes. La bibliothèque développée apparaît sous forme des fichiers DLL et des fichiers LIB. Le nombre de propriétés présente presque le tiers de celui de propriétés qui peuvent être estimées par la base de données DIPPR qui cite 44 propriétés. La majorité de propriétés étudiées sont des propriétés primaires en addition aux quelques propriétés secondaires.

Afin de faciliter l'utilisation des propriétés et des procédures utilisées pour estimer ces propriétés nous avons donné un code pour chacune de ces dernières. Le nombre de codes des propriétés est égal à 13 alors que le nombre de codes des procédures s'étendre de '1'

jusqu'à '7' selon chaque propriété. La distribution de codes des propriétés et des méthodes d'estimation ainsi que la présentation de types de propriétés (propriétés primaires ou secondaires, dépendent de la température et de la pression ou non) sont données au tableau (IV.1)

Code	Propriété	Méthode d'estimation	Catégorie	Paramètres de dépendance
1	La température critique	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid. **3 :** Marrero et Pardillo. **4 :** Wilson et Jasperson. **5 :** Wen et Qiang. **6 :** Chein-Hsiun Tu	Primaire	f (sm)
2	La pression critique	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid. **3 :** Marrero et Pardillo. **4 :** Wilson et Jasperson. **5 :** Wen et Qiang.	Primaire	f (sm)
3	Le volume critique.	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid. **3 :** Marrero et Pardillo. **5 :** Wen et Qiang.	Primaire	f (sm)
4	La température d'ébullition.	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid. **3 :** Marrero et Pardillo.	Primaire	f (sm)
5	La température de fusion.	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid.	Primaire	f (sm)
6	L'énergie standard de Gibbs.	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid.	Primaire	f (sm)
7	L'enthalpie standard de formation.	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid.	Primaire	f (sm)
8	L'enthalpie standard de vaporisation	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid.	Primaire	f (sm)
9	L'enthalpie standard de fusion	**2 :** Joback et Reid	Primaire	f (sm)
10	Le volume molaire du liquide.	**1 :** Constantinou et Gani. **7 :** Elbro et Al.	Primaire	f (sm)
11	Le Facteur Acentrique	**1 :** Constantinou et Gani.	Primaire	f (sm)
12	La capacité calorifique	**1 :** Constantinou et Gani. **2 :** Joback et Reid.	Secondaire	f (sm, T)
13	La Viscosité Liquide.	**2 :** Joback et Reid.	Secondaire	f (sm, T)

Tableau IV.1 : La propriété et les méthodes d'estimation correspondantes.

IV.3- Sommaires statistiques :

Dans cette section nous allons présenter le test d'une collection de composés utilisés comme exemple pour illustrer la fiabilité des méthodes de prédictions mises en œuvre pour développer la bibliothèque et de comparer les valeurs de ces exemples obtenues par les auteurs des méthodes eux-mêmes avec celles obtenues par la bibliothèque.

IV.3.1- Cas de la méthode de Joback et Reid :

Estimation des valeurs de 11 propriétés de Joback et Reid[2] pour le composé p-dichloro benzène.

Le groupe	IDGPO	NCGPO
─Cl	17	2
=CH─ (ring)	14	4
=C< (ring)	15	2

Tableau IV.2 : Identification des groupes de premier ordre de Joback et Reid[2] qui constituent le composé p-dichloro Benzène.

La propriété	L'équation Utilisée	Val. Est. Par JR	Val. Est. Par Bib.	$\|e\|$%
T_b (k)	**(II.2)**	443.4	443.4	0.00
T_f (k)	**(II.3)**	256	256.16	0.06
Tc (k)	**(II.4)**	675	675.16	0.02
Pc (bar)	**(II.5)**	41.5	41.5	0.02
Vc (cm^3/mole)	**(II.6)**	362	361.5	0.14
$\Delta H°_{f,\ 298}$ (kJ/mole	**(II.7)**	26.41	26.409	0.00
$\Delta G°_{f,298}$ (kJ/mole)	**(II.10)**	78.56	78.56	0.00
$C°_p$ (298) (J/mol.k)	**(II.11)**	112.3	112.18	0.11
$C°_p$ (400) (J/mol.k)	**(II.11)**	139.2	139.04	0.11
$C°_p$ (800) (J/mol.k)	**(II.11)**	206.8	206.31	0.24
$C°_p$(1000)(J/mol.k)	**(II.11)**	224.6	223.84	0.34
ΔH_{vb} (kJ/mole)	**(II.8)**	40.66	40.65	0.02
ΔH_f (kJ/mole)	**(II.9)**	13.3	13.34	0.30
η_L (333.8) (N s/m^2)	**(II.12)**	7.26×10^{-4}	7.25×10^{-4}	0.14
η_L (374.4) (N s/m^2)	**(II.12)**	4.92×10^{-4}	4.91×10^{-4}	0.20
η_L (403.1) (N s/m^2)	**(II.12)**	3.91×10^{-4}	3.91×10^{-4}	0.00
η_L (423.3) (N s/m^2)	**(II.12)**	3.40×10^{-4}	3.39×10^{-4}	0.29

Tableau IV.3 : Les valeurs des propriétés étudiées par Joback et Reid[2] du composé p-dichloro Benzène.

IV.3.2- Cas de la méthode d'Elbro et al :

Estimation du volume molaire du liquide (Vs) à 298.15 K pour les composés hexadécane et poly méthyle acrylate.

Composés		l'hexadécane	L'unité répétée de poly méthyle acrylate
Groupes de premier ordre			
Groupe	IDGPO	NCGPOTI	NCGPOTI
$-CH_3$	1	2	1
$-CH_2$	2	14	1
$-CHCOO$	22	–	1

Tableau IV.4 : Identification des groupes de l'hexadécane et de l'unité répétée de poly méthyle acrylate suivant la méthode d'Elbro et al[21].

Le composé	L'équation Utilisée	Vs Est. (Cm^3/mol) Par ELB	Vs Est. (Cm^3/mol) Par Bib.	$\|e\|$%
l'hexadécane	**(II.13)**	294.39	294.39	0.
L'unité répétée de poly méthyle acrylate	**(II.13)**	71.4	71.4	0.

Tableau IV.5 : Estimation du volume molaire du liquide à 298.15 des composés Hexadécane et de l'unité répétée de poly méthyle acrylate par la méthode d'Elbro et al[21].

IV.3.3- Cas de la méthode de Chein :

Dans cette section nous allons estimer les valeurs de la température critique des composés 3,5–di méthyle pyridine et 1,1,1,2,2,2-trichloro trifluoro éthane par la méthode Chein [21].

1. Estimation de la température critique du composé 3,5–diméthylepyridine

Groupe	P_i	NCGPO	L'équation Utilisée	Tc Est. (K) Par (CT)	Tc Est. (K) Par Bib	|*e*|%
$-CH_3$	**1**	**2**	**(II.15)**	664.00	663.92	0.012
=C– (r)	14	3				
=C< (r)	15	2				
=N– (r)	26	1				

Tableau IV.6 : Estimation de la température critique du composé 3,5–diméthylepyridine par la méthode de Chein[24].

2. Estimation de la température critique du composé 1,1,1,2,2,2-trichlorotrifluoroéthane

Groupe	P_i	NCGPO	L'équation Utilisée	Tc Est. (K) Par (CT)	Tc Est. (K) Par Bib	|*e*|%
>C<	4	2	**(II.15)**	478.45	478.47	0.0041
–F	30	3				
–Cl	33	3				

Tableau IV.7 : Estimation de la température critique du composé 1,1,1,2,2,2-trichlorotrifluoroéthane par la méthode de Chein[24].

De la même manière et sans tenir en compte les détailles représentant les groupes qui constituent la structure moléculaire nous allons représenter les valeurs de la température critique d'une collection contient plusieurs composés organiques de plusieurs familles chimiques.

Composés	Contributions NCGPOTI×PI
3-méthyl-1,2-butadiene	2×P1+P5+P7+P18
1-Butyne	P1+P2+P9+P10
Cis-1,3-diméthylcyclohexne	2×P1+4×P11+2×P12
Isopropyl benzène	2×P1+P3+5×P14+P15
2-méthyl-1-propanol	2×P1+P2+P3+P16
Butylaldehyde	P1+2×P2+P18
Méthylisopropylether	3×P1+P3+P19
Méthylisoproylkétone	3×P1+P3+P19
Butyric acid	P2+2×P2+P21
Ethéylformate	P1+P2+P22
Triethylamine	3×P1+3×P2+P25
2,3-dimethyl Pyridine	2×P1+3×P14+2×P15+P2
Propionitrile	P1+P2+P27
1-Nitrobutan	P1+3×P2+P28
Perfluoropropane	3×P4+9×P31
Trichlorofluorométhane	P4+P30+3×P33
1,2-Dibromopropane	P1+P2+P3+2×P35
Propyldisulfide	2×P1+4×P2+2×P37
1-Pentanethiol	P1+4+4×P2+P39

Tableau IV.8 : La sommation de contributions de groupes de quelques composés organiques proposés par Chein[24].

Composés	L'équation Utilisée	Tc Est.(k) Par CT	Tc Est.(k) Par Bib.	|e|%
3-méthyl-1,2-butadiene	**(II.15)**	493.02	493.06	0.0081
1-Butyne		455.81	455.74	0.015
Cis-1,3-diméthylcyclohexne		597.5	597.64	0.023
Isopropyl benzène		643.82	644.13	0.048
2-méthyl-1-propanol		551.83	551.83	0
Butyrlaldehyde		530.28	530.54	0.049
Méthylisopropylether		471.93	471.98	0.01
Méthylisoproylkétone		557.27	557.05	0.039
Butyric acid		632.71	632.71	0
Ethéylformate		501.28	501.50	0.043
Triethylamine		543.54	543.54	0.
2,3-dimethyl Pyridine		663.92	663.92	1.29
Propionitrile		557.2	557.20	0.
1-Nitrobutan		638.35	638.64	0.045
Perfluoropropane		356.83	356.92	0.025
Trichlorofluorométhane		456.59	456.92	0.072
1,2-Dibromopropane		618.33	618.33	0.
Propyl disulfide		681.74	681.88	0.02
1-Pentanethiol		589.87	589.64	0.03

Tableau IV.9 : Les résultats de la température critique concernant la collection des composés proposée par Chein[24].

IV.3.4- Cas de la méthode de HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI :

Dans ce cas et afin de présenter les composés exemples proposés par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29], on a vu qu'il est préférable de lister les exemples des catégories (A) et (B) dans des tableaux séparés. L'équation utilisée pour les deux catégories est l'équation (II.20)

1. Estimation de TLV-TWA d'une collection des composés de catégorie A

Composé	Contributions (NCGPOTI×PI)	Aromaticité
Acetaldhyde	P1+P17	CNA
Acétique acid	P1+P16	CNA
Allyle alcool	P2+P4+P6+P15	CNA
Aniline	5×P30+P34	CA
Benzyle Chloride	P2+P28+5×P30+P31	CA
1,3-Butadiene	2×P6+2×P4	CNA
Butane	2×P1+2×P2	CNA
n-Butyle Amine	P1+3×P2+P25	CNA
Butyle Phénol	P1+3×P2+4×P30+P31+P32	CNA
Chloro Toluène	P1+4×P30+P31+P33	CA
Cyclo Hexane	6×P3	CNA
Di éthyle Amine	2×P1+2×P2+P24	CNA
Ethyl Bromide	P1+P2+P29	CNA
Isopropyl Ether	4×P1+2×P5+P21	CNA
Nitro propane	P1+2×P2+P26	CNA
Nitro Toluène	P1+4×P30+P31+P35	CA
Octane	2×P1+6×P2	CNA
Venyl Acétate	P1+P4+P6+P18	CNA

Tableau IV.10 : L'aromaticité et l'identification de contributions des groupes qui constituent la collection des composés organiques, proposé par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29] concernant la catégorie A.

Composé	TLV-TWA Est. (ppm) Par HGH	TLV-TWA Est. (ppm) Par Bib	|e|%
Acétaldéhyde	100	100	0
Acétique acid	10.38	10.379	0.0096
Allyle alcool	2	2	0
Aniline	2	2	0
Benzyle Chloride	1	1	0
1,3-Butadiene	10	9.99	0.1
Butane	800	799.99	0.0012
n-Butyl Amine	4.96	4.95	0.201
Butyle Phénol	5.2	5.2	0
Chloro Toluène	11.2	11.2	0
Cyclo Hexane	300	299.99	0.0033
Di éthyle Amine	4.94	4.94	0
Ethyl Bromide	5	5	0
Isopropyl Ether	250	250	0
Nitro propane	25	25	0
Nitro Toluène	2	2	0
Octane	300	299.99	0.033
Venyl Acétate	10	10	0

Tableau IV.11 : Les valeurs de TLV-TWA de la collection des composés organiques proposé par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29] concernant la catégorie A.

2. Estimation de TLV-TWA d'une collection des composés de catégorie B.

Composé	Contributions (NCGPOTI×PI)	Aromaticité
Bromoforme	P5+3×P29	CNA
Carbone tetraChloride	P9+4×P28	CNA
1-Chloro-1-Nitro propane	P1+P2+P5+P26+P28	CNA
Chloroaceto phénone	P2+P20+P28+5×P30+P31	CA
1,1-DiChloro-1-Nitro Ethane	P1+P9+P26+2×P28	CNA
Di Chloro benzène	4×P30+2×P33	CNA
Diethanolamine	4×P2+2×P15+P24	CA
N,N- Di méthyle acétamide	3×P1+P23+P20	CNA
Di méthyle forme amide	2×P1+P17+P23	CNA
Di nitro toluène	P1+3×P30+P31+2×P35	CNA
Ethanol amine	2×P2+P15+P25	CNA
2-Ethoxy éthanol	P1+3×P2+P15+P21	CNA
1,6-Hexane diamine	6×P2+2×P2	CNA
2-Méthoxy phénol	P1+P21+4×P30+P31+P32	CA
p-Nitro chloro benzène	4×P30+P33+P35	CNA
Trichloro acétique acid	P9+P16+3×P28	CNA
1,2,3 Trichloro propane	2×P2+P5+3×P28	CNA

Tableau IV.12 : L'aromaticité et l'identification de contributions des groupes qui constituent la collection des composés organiques proposée par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI[29] concernant la catégorie B.

Composé	TLV-TWA Est. (ppm) Par HGH	TLV-TWA Est. (ppm) Par Bib	$\|e\|\%$
Bromoforme	0.59	0.587	0.508
Carbone tetraChloride	3.8	3.8	0
1-Chloro-1-Nitro propane	2	2	0
Chloroaceto phénone	0.05	0.05	0
1,1-DiChloro-1-Nitro Ethane	3.8	3.8	0
Di Chloro benzène	0.71	0.708	0.28
Diethanolamine	3	3	0
N,N- Di méthyle acétamide	8.4	8.4	0
Di méthyle forme amide	13.3	13.3	0
Di nitro toluène	0.02	0.02	0
Ethanol amine	3	3	0
2-Ethoxy éthanol	2.42	2.42	0
1,6-Hexane diamine	0.5	0.5	0
2-Méthoxy phénol	0.46	0.459	0.217
p-Nitro chloro benzène	0.1	0.1	0
Trichloro acétique acide	1	1	0
1,2,3 Trichloro propane	8.73	8.729	0.011

Tableau IV.13 : Les valeurs de TLV-TWA de la collection des composés organiques proposée par HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29] concernant la catégorie B.

IV.2.1.4- Cas de la méthode de Constantinou et Gani :

Dans ce cas nous allons présenter les valeurs de quelques propriétés prises comme exemples concernant quelques composés organiques et de les comparer avec les valeurs équivalentes obtenues d'après la bibliothèque.

1. Estimation de la température critique (Tc) et de la température d'ébullition des isomères de di méthyle hexane.

Composés		2,3- Di méthyle hexane	2,4- Di méthyle hexane	2,5- Di méthyle hexane
Groupes de premier ordre				
Groupe	IDGPO	NCGPOTI	NCGPOTI	NCGPOTI
CH_3	1	4	4	4
CH_2	2	2	2	2
CH	3	2	2	2
Groupes de deuxième ordre				
Groupe	IDGSO	NCGSOTJ	NCGSOTJ	NCGSOTJ
$(CH3)_2CH$	1	–	1	2
$CH(CH_3)CH(CH_3)$	3	1	–	–

<u>Tableau IV.14 :</u> Identification des groupes des isomères de Di méthyle Hexane suivant la méthode de Constantinou et Gani[3].

1.1 Estimation de la température critiques (Tc)

Composé	Tc Est. (K) Par CG	Tc Est. (K) Par Bib	|*e*|%
2,3-Di méthyle Hexane	566.60	566.600	0
2,4-Di méthyle Hexane	555.41	555.412	0
2,5-Di méthyle Hexane	548.81	548.803	0.0012

<u>Tableau IV.15 :</u> Estimation de la température critique (Tc) des isomères de Di méthyle hexane par la méthode de Constantinou et Gani[3].

1.2 Estimation de la température d'ébullition (Tb)

Composé	Tb Est. (K) Par CG	Tb Est. (K) Par Bib	|*e*|%
2,3-Di méthyle Hexane	391.41	391.409	0.00025
2,4-Di méthyle Hexane	382.32	382.315	0.0013
2,5-Di méthyle Hexane	378.64	378.641	0.00026

Tableau IV.16 : Estimation de la température d'ébullition (Tb) des isomères de Di méthyle hexane par la méthode de Constantinou et Gani[3].

2. Estimation de la température d'ébullition (Tb) pour les composés 2-méthyle-2,4-pentandiol et 3- méthyle butanoique acide.

Composés		2-méthyle-2,4-pentandiol	3- méthyle butanoique acide
Groupes de premier ordre			
Groupe	IDGPO	NCGPOTI	NCGPOTI
CH_3	1	3	2
CH_2	2	1	1
CH	3	1	1
C	4	1	–
OH	16	2	–
COOH	39	–	1
Groupes de deuxième ordre			
Groupe	IDGSO	NCGSOTJ	NCGSOTJ
$(CH_3)_2CH$	1	–	1
CHOH	28	1	–
COH	29	1	–

Tableau IV.17 : Identification des groupes des composés 2-méthyle-2,4-pentandiol et 3-méthyle butanoique acide suivant la méthode de Constantinou et Gani[3].

Composé	Tb Est. (K) Par CG	Tb Est. (K) Par Bib	|e|%
2-méthyle-2,4-pentandiol	465.18	465.182	0.00042
3- méthyle butanoique acide	449.53	449.535	0.0011

Tableau IV.18 : Estimation de la température d'ébullition (Tb) des composés 2-méthyle-2,4-pentandiol et 3- méthyle butanoique acide par la méthode de Constantinou et Gani[3].

3. Estimation de l'énergie standard de Gibbs (ESG) pour les composés 2-méthyle-1,3-butadiène et 1-méthyle-2-ethyle benzène.

Composé		1-méthyle-2-ethyle benzène	2-méthyle-1,3-butadiène
Groupes de premier ordre			
Groupe	IDGPO	NCGPOTI	NCGPOTI
CH_3	1	1	1
CH_2=CH	5	–	1
CH_2=C	7	–	1
ACH	11	4	–
$ACCH_3$	13	1	–
$ACCH_2$	14	1	–
Groupes de deuxième ordre			
Groupe	IDGSO	NCGSOTJ	NCGSOTJ
CHn=CHm-Cp=Ck	11	–	1

Tableau IV.19 : Identification des groupes des composés 2-méthyle-1,3-butadiène et 1-méthyle-2-ethyle benzène suivant la méthode de Constantinou et Gani[3].

Composé	ΔG Est. (KJ/mol) Par CG	ΔG Est. (KJ/mol) Par Bib	|e|%
1-méthyle-2-ethyle benzène	131.007	131.007	0
2-méthyle-1,3-butadiène	144.965	144.965	0

Tableau IV.20 : Estimation de l'énergie standard de Gibbs (ESG) pour les composés 2-méthyle-1,3-butadiène et 1-méthyle-2-ethyle benzène par la méthode de Constantinou et Gani[3].

4. Estimation du facteur acentrique (W) et du volume molaire du liquide à 298 K (Vs) pour les composés 2,3,4-Tetraméthyle pentane et Méthyle iso butyle cétone.

Composé		2,3,4-Tetraméthyle pentane	Méthyle iso butyle cétone
Groupes de premier ordre			
Groupe	IDGPO	NCGPOTI	NCGPOTI
CH_3	1	5	2
CH_2	2	–	1
CH	3	3	1
CH_3CO	18	–	1
Groupes de deuxième ordre			
Groupe	IDGSO	NCGSOTJ	NCGSOTJ
$(CH3)_2CH$	1	–	1
$CH(CH_3)CH(CH_3)$	3	2	–
CH_3COCH_2	18	–	1

Tableau IV.21 : Identification des groupes des composés 2,3,4-Tetraméthyle pentane et Méthyle iso butyle cétone suivant la méthode de Constantinou et Gani[33].

4.1 Estimation du facteur acentrique (W)

Composé	W Est. Par CG	W Est. Par Bib	|*e*|%
2,3,4-Tetraméthyle pentane	0.3167	0.3169	0.063
Méthyle iso butyle cétone	0.3863	0.3863	0

Tableau IV.22 : Estimation du facteur acentrique (W) pour les composés 22,3,4-Tetraméthyle pentane et Méthyle iso butyle cétone par la méthode de Constantinou et Gani[33].

4.2 Estimation du volume molaire du liquide (Vs) à 298 K.

Composé	Vs Est. (m^3/Kmol) Par CG	Vs Est. (m^3/Kmol) Par Bib	|*e*|%
2,3,4-Tetraméthyle pentane	0.16008	0.16008	0
Méthyle iso butyle cétone	0.12549	0.12549	0

Tableau IV.23 : Estimation du volume molaire du liquide (Vs) à 298 K pour les composés 2,3,4-Tetraméthyle pentane et Méthyle iso butyle cétone par la méthode de Constantinou et Gani[33].

IV.2.1.5- Cas de la méthode de Wilson et Jasperson :

1. Estimation de la température critique (Tc) et de la pression critique (Pc) pour le composé 2-Ethyle phénol. La valeur expérimentale de la température d'ébullition est égale à 477.67 K alors que le nombre des cycles égale à '1' et le nombre des atomes égale à 19.

Atome	IDGPO	NCGPOTI	Groupe	IDGSO	NCGSOTJ
C	6	8	**–OH, C5 Or More**	2	1
H	1	10			
O	8	1			

Tableau IV.24 : Identification des groupes du composé 2-Ethyle phénol suivant la méthode de Wilson et Jasperson[34].

La propriété	L'équation Utilisée	Val. Est. Par WJ	Val. Est. Par Bib.	|e|%
Tc (k)	**(II.34)**	693.6	693.52	0.011
Pc (Bar)	**(II.35)**	37.94	37.43	1.34

Tableau IV.25 : Estimation de la température critique (Tc) et de la pression critique (Pc) pour le composé 2-Ethyle phénol par la méthode de Wilson et Jasperson[34].

IV.2.1.6- Cas de la méthode de Marrero et Pardillo :

Dans ce cas nous allons présenter les valeurs de quatre propriétés étudiées par Marrero et Pardillo[35] d'une collection rassemble quelques composés organiques pris comme exemples tout en se basant sur les deux techniques mise en œuvre (technique de contribution des groupes et celle des interactions des groupes) et de les comparer avec leurs équivalentes estimées par la bibliothèque.

Technique / Composé	Technique de contribution des groupes			Technique de contribution des interactions des groupes		
	Groupe	IDGPO	NCGPO	Groupe	IDIGPO	NCIGPOTI
Ethyl acrylate	**—CH3**	1	1	**—CH3/—CH2—**	2	1
	—CH2—	2	1	**—CH2/—COO— (o)**	47	1
	=CH2	5	1	**=CH2/=CH—** (via double bond)	84	1
	=CH—	6	1	**=CH—/—COO— (c)**	100	1
	—COO— (ester)	28	1			
m- Terphenyl	**=CH—**	14	14	**=CH–(r) / =CH–(r)** (via double bond)	130	5
	=C<	15	4	**=CH–(r) / =C< (r)** (via double bond)	131	4
				=CH–(r) / =CH–(r) (via single bond)	133	5
				=CH–(r) / =C< (r) (via single bond)	134	4
				=C< (r) / =C< (rr) (via single bond)	144	2

Tableau IV.26 : Identification des groupes de quelques composés organiques suivant les deux techniques de la méthode de Marrero et Pardillo[35].

1. Estimation des quatre propriétés étudiées par Marrero et Pardillo[35] pour le composé Ethyl acrylate.

La propriété	L'équation Utilisée	Technique de contribution des groupes (CG)			Technique de contribution des interactions des groupes (CIG)		
		Val. Est. Par MP	Val. Est. Par Bib.	|e|%	Val. Est. Par MP	Val. Est. Par Bib.	|e|%
T_b (k)	**(II .36)**	366.5	366.52	0.0054	373.9	373.88	0.0053
T_b (k)	**(II .37)**	363.6	363.63	0.0082	374.9	374.93	0.008
Tc (k)	**(II .38)**	555.2	545.52	1.74	552.2	553.54	0.24
Pc (bar)	**(II .39)**	36.0	35.98	0.05	36.6	36.55	0.136
Vc (cm^3/mole)	**(II .40)**	328.1	328.09	0.003	325.1	325.1	0.0

Tableau IV.27 : Estimation des propriétés étudiées par Marrero et Pardillo[35] pour le composé Ethyl acrylate.

2. Estimation des quatre propriétés étudiées par Marrero et Pardillo pour le composé *m*-Terphenyl.

La propriété	L'équation Utilisée	Technique de contribution des groupes (CG)			Technique de contribution des interactions des groupes (CIG)		
		Val. Est. Par MP	Val. Est. Par Bib.	$\|e_1\|$%	Val. Est. Par MP	Val. Est. Par Bib.	$\|e_2\|$%
T_b (k)	**(II .36)**	652.3	652.3	0.	645.3	645.28	0.003
T_b (k)	**(II .37)**	697.2	697.16	0.0057	649.3	649.25	0.0077
Tc (k)	**(II .38)**	893.5	913.5	2.23	907.3	917.63	1.76
Pc (bar)	**(II .39)**	27.1	27.06	0.14	n.e	n.e	n.e
Vc (cm^3/mol)	**(II .40)**	732.1	732.09	0.0013	764.3	764.3	0.0

Tableau IV.28 : Estimation des propriétés étudiées par Marrero et Pardillo[35] pour le composé *m*- Terphenyl.

De la même manière et sans tenir en compte les détailles représentant les groupes et les interactions des groupes constituent les molécules nous allons présenter les valeurs de la température d'ébullition obtenue par l'utilisation de l'équation (II.37) d'une collection contient les isomères d'Octane. Le poids moléculaire est égal à 144 g/mol.

Composé	Contributions des groupes NCGPOTI×PI	Contributions des interactions des groupes NCIGPTI×I
n-Octane	2×P1+6×P2	2×I2+×I29
2-Méthyle heptane	3×P1+4×P2+P3	I2+2×I3+329+I30
3-Méthyle heptane	3×P1+4×P2+P3	2×I2+I3+2×I29+2×I30
4-Méthyle heptane	3×P1+4×P2+P3	2×I2+I3+2×I29+2×I30
2,2-Diméthyle hexane	4×P1+3×P2+P4	I2+3×I4+2×I29+I31
2,3-Diméthyle hexane	4×P1+2×P2+2×P3	I2+3×I3+I29+I30+I55
2,4-Diméthyle hexane	4×P1+2×P2+2×P3	I2+3×I3+3×I30
2,5-Diméthyle hexane	4×P1+2×P2+2×P3	4×I3+I29+2×I30
3,3-Diméthyle hexane	4×P1+3×P2+P4	2×I2+2×I4+I29+2×I31
3,4-Diméthyle hexane	4×P1+2×P2+2×P3	2×I2+2×I3+2×I30+I55
3-Ethyle hexane	3×P1+4×P2+P3	3×I2+I29+3×I30
2,2,3-Triméthyle pentane	5×P1+P2+P3+P4	I2+I3+3×I4+I30+I56
2,2,4-Triméthyle pentane	5×P1+P2+P3+P4	2×I3+3×I4+I30+I31
2,3,3-Triméthyle pentane	5×P1+P2+P3+P4	I2+2×I3+2×I4+I31+I56
2,3,4-Triméthyle pentane	5×P1+3×P3	5×I3+2×I55
2-Méthyle-3-Ethyle pentane	4×P1+2×P2+2×P3	2×I2+2×I3+2×I30+I55
3-Méthyle-3-Ethyle pentane	4×P1+3×P2+P4	3×I2+I4+3×I31
2,2,3,3-Tetraméthyle butane	6×P1+2×P4	6×I4+I71

Tableau IV.29 : Identification des groupes et des interactions des groupes des isomères d'Octane suivant la méthode de Marrero et Pardillo[35].

Technique / Composé	Technique de contribution des groupes (CG)			Technique de contribution des interactions des groupes (CIG)		
	Tb Est. (K) Par MP	Tb Est. (K) Par Bib.	|*e*|%	Tb Est. (K) Par MP	Tb Est. (K) Par Bib.	|*e*|%
n-Octane	394.5	394.75	0.06	394.0	394.0	0
2-Méthyle heptane	388.5	388.78	0.07	386.4	386.4	0
3-Méthyle heptane	388.5	388.78	0.07	386.3	386.3	0
4-Méthyle heptane	388.5	388.78	0.07	386.3	386.3	0
2,2-Diméthyle hexane	382.2	382.44	0.06	379.8	379.79	0.0026
2,3-Diméthyle hexane	382.5	382.80	0.08	385.8	385.8	0
2,4-Diméthyle hexane	382.5	382.80	0.08	378.7	378.7	0
2,5-Diméthyle hexane	382.5	382.80	0.08	378.9	378.87	0.0079
3,3-Diméthyle hexane	382.2	382.44	0.06	385.1	385.1	0
3,4-Diméthyle hexane	382.5	382.80	0.08	385.7	385.7	0
3-Ethyle hexane	388.5	388.78	0.07	386.2	386.2	0
2,2,3-Triméthyle pentane	376.2	376.47	0.07	382.6	382.6	0
2,2,4-Triméthyle pentane	376.2	376.47	0.07	372.2	372.2	0
2,3,3-Triméthyle pentane	376.2	376.47	0.07	388.1	388.1	0
2,3,4-Triméthyle pentane	376.6	376.82	0.06	385.3	385.3	0
2-Méthyle-3-Ethyle pentane	382.5	382.80	0.08	385.7	385.7	0
3-Méthyle-3-Ethyle pentane	382.2	382.44	0.06	390.5	390.48	0.0051
2,2,3,3-Tetraméthyle butane	369.9	370.13	0.06	381.8	381.79	0.0026

Tableau IV.30 : Estimation de la température d'ébullition des isomères d'Octane par la méthode de Marrero et Pardillo[35].

IV.2.1.6- Cas de la méthode de Wen et Qiang :

Dans ce cas nous allons présenter les valeurs des propriétés critiques étudiées par Wen et Qiang[36] concernant deux composés organiques pris comme exemples et de les comparer avec leurs équivalentes estimées par la bibliothèque.

Composé	Groupe de premier ordre			Groupe de deuxième ordre		
	Groupe	IDGPO	NCGPOTI	Groupe	IDGSO	NCGSOTJ
n-Butyl aniline	**–CH3 / >C<**	2	1	**>NH**	9	1
	>CH2 / >C<	12	5			
	>CH2 / >N–	19	1			
	(=CH–)R / (=C<)R	88	10			
	(=C<)R / (=C<)R	97	2			
	(=C<)R / >N–	100	1			
Acide benzoïque	**(=CH–)R / (=C<)R**	88	10	N'existe pas		
	(=C<)R / =C<	94	1			
	(=C<)R / (=C<)R	97	1			
	–COOH / (=C<)R	115	1			
	(=C<)R / –F	102	5			
	(=C<)R / –Cl	103	1			

Tableau IV.31 : Identification des groupes de trois composés exemples de Wen et Qiang[36].

1. Estimation de la température critique du composé n-Butyle aniline. Il est à noter que la valeur de la température d'ébullition utilisée à cet effet est celle de la valeur expérimentale qui est égale à 513.9 K.

Le composé	L'équation Utilisée	Tc Est. (K) Par WQ	Tc Est. (K) Par Bib.	$\|e\|$%
n-Butyle amine	**(II.42)**	721.275	721.275	0

Tableau IV.32 : Estimation de la température critique du composé n-Butyle aniline par la méthode de Wen et Qiang[36].

2. Estimation de la pression critique du composé acide benzoïque

Le composé	L'équation Utilisée	Pc Est. MPa Par WQ	Pc Est. MPa Par Bib.	|*e*|%
Acide benzoïque	**(II.44)**	4.547	4.547	0

Tableau IV.33 : Estimation de la pression critique du composé Acide benzoïque par la méthode de Wen et Qiang[36].

Les résultats de test des valeurs des composés exemples précédents ont montré que :

1. Les valeurs de propriétés estimées par la bibliothèque pour tous les composés exemples sont toutes très proches de celles obtenues par les auteurs des méthodes eux-mêmes.

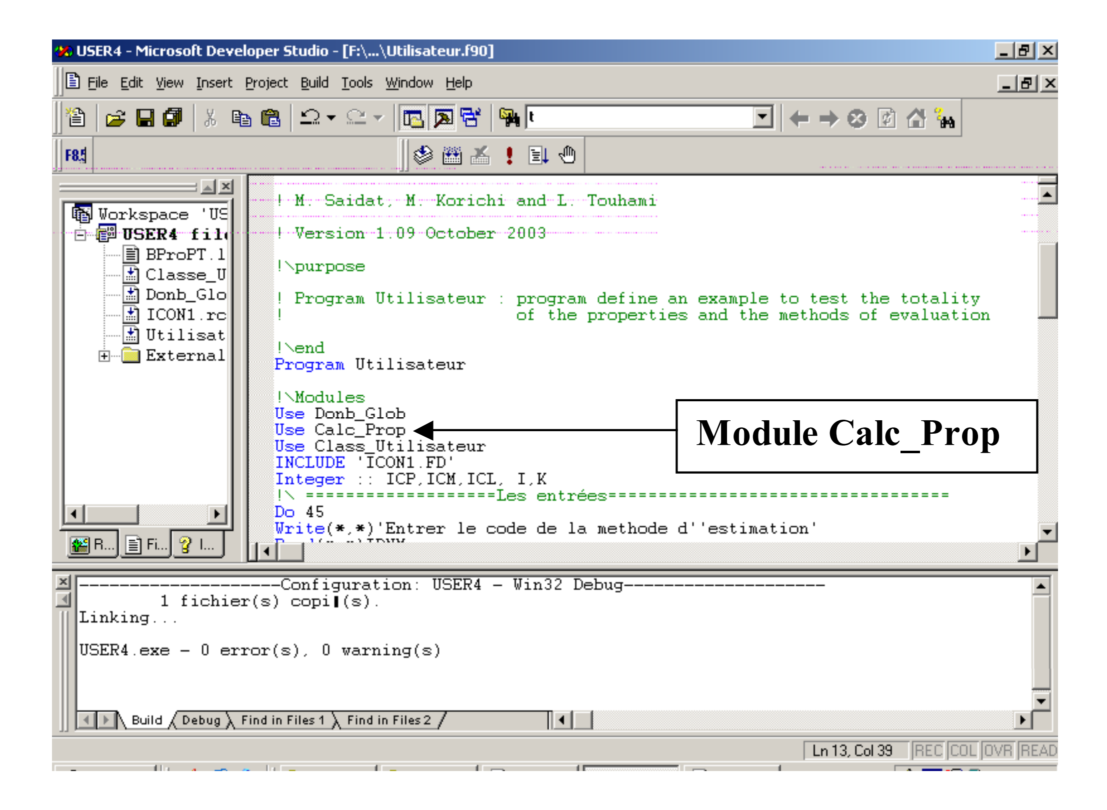
2. La vérification des valeurs de propriétés estimées par la bibliothèque a montré qu'il y a quelques composés qui ont des valeurs présentent une petite différence avec leurs équivalentes obtenues par les auteurs eux-mêmes. Cette différence peut être due aux considérations suivantes :

- La précision du compilateur utilisé.
- Le nombre de chiffres significatifs après la virgule.

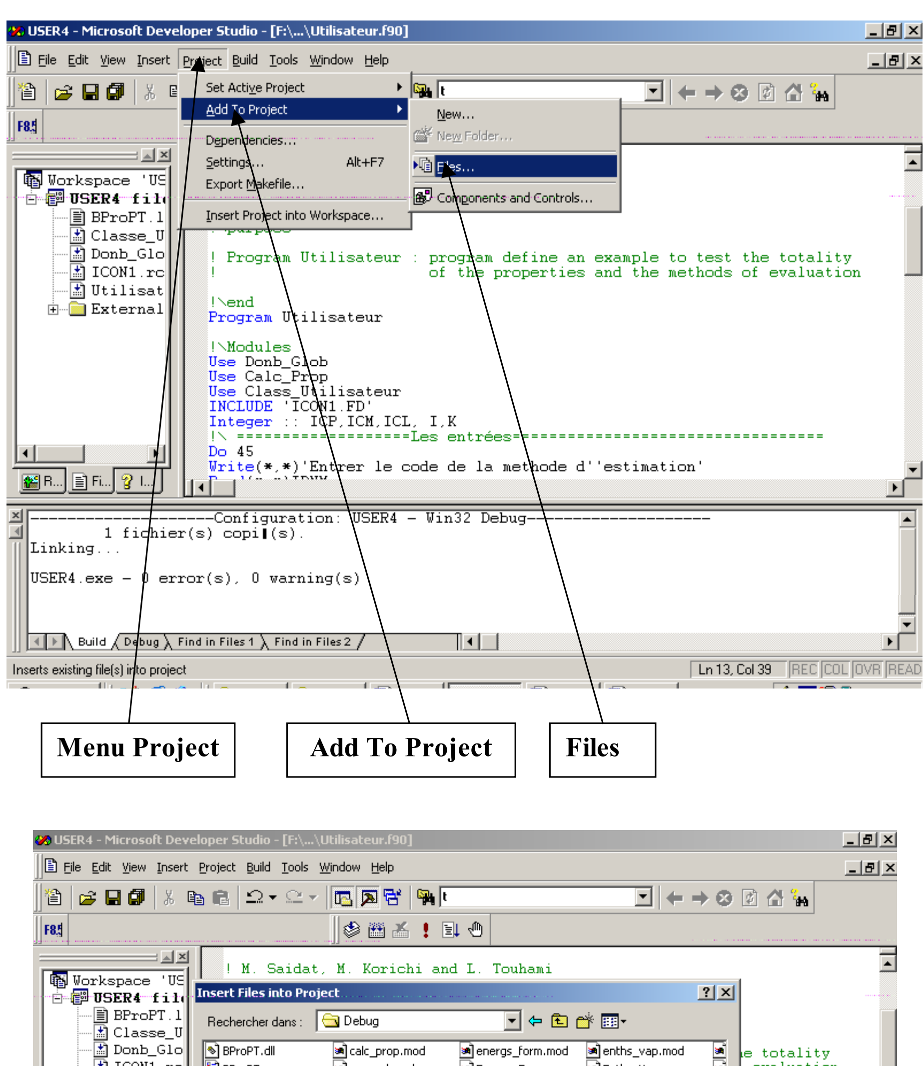
IV.3-Etapes nécessaires pour lier le programme utilisateur à la bibliothèque (BProPT) en FORTRAN 90 :

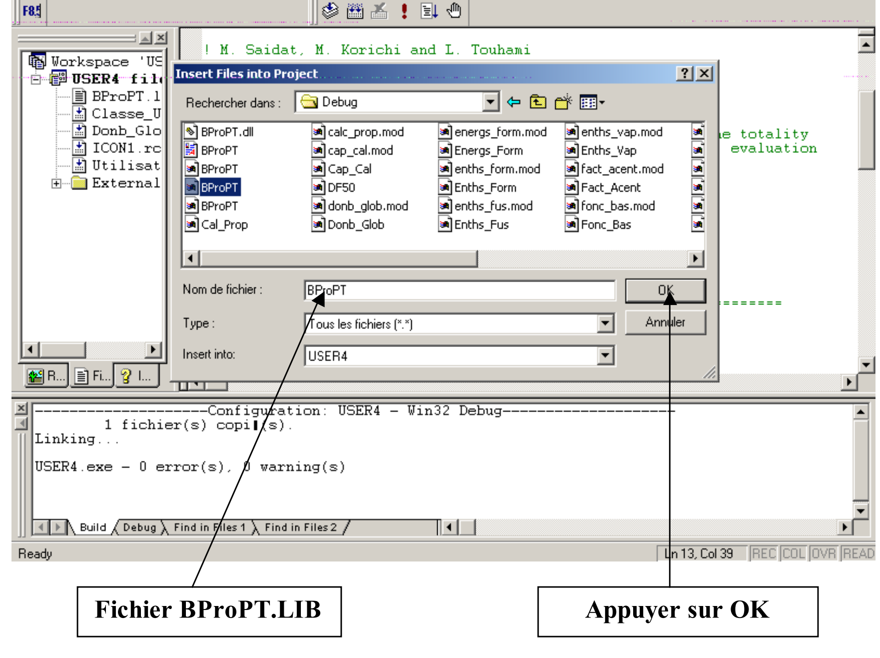
Afin que nous puissions utiliser la bibliothèque (BProPT) il nous faut suivre les étapes suivantes :

1. Ecriture de codes sources du programme utilisateur concerné par l'utilisation de la bibliothèque. Il faut que ce dernier faire appel au sous-programme global *Cal_Prop*. Cette étape peut s'effectue par la déclaration du module qui contient ce sous-programme (Use *Calc_Prop*)

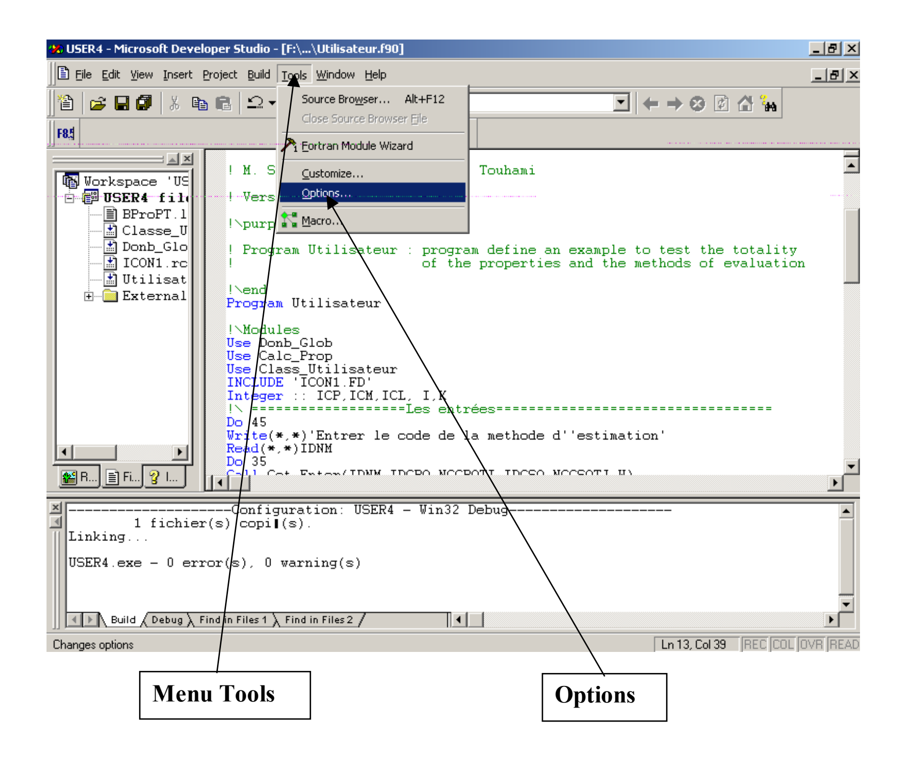


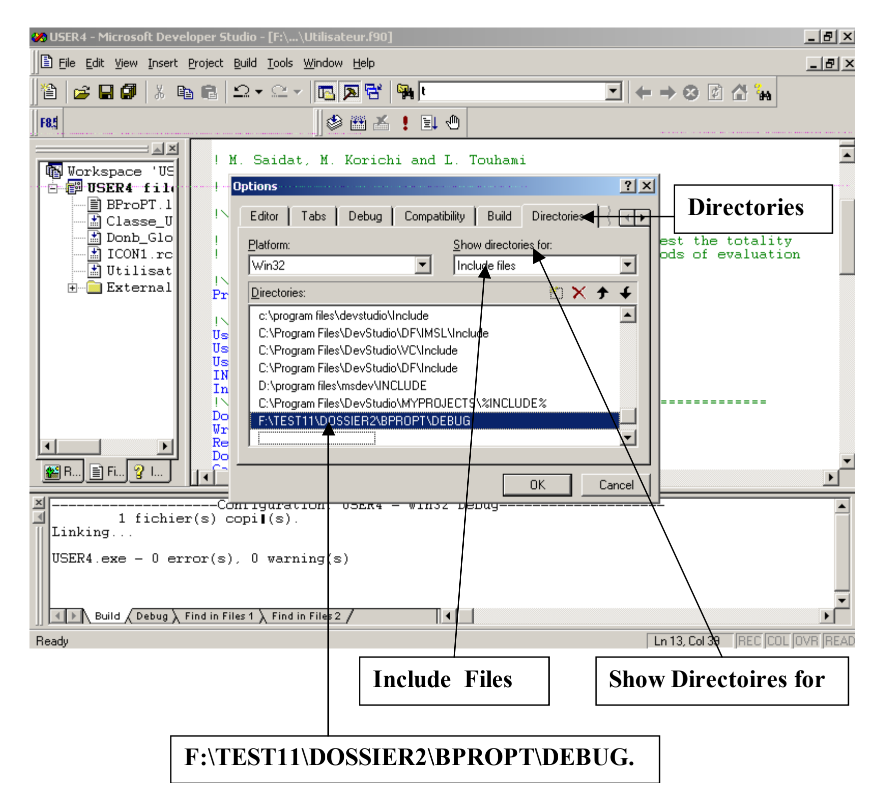
2. Compiler le programme.
3. La troisième étape implique l'addition ou bien la détermination du chemin au fichier BProPT.LIB qui est nécessaire durant la liaison. Pour en faire, choisir *Add To Project* du *Project* menu puis sélectionner *Files*, une boite de dialogue va apparaître. Cette dernière vous permet de localiser le site du fichier BProPT.LIB. une fois ce dernier est trouvé vous le sélectionnez puis appuyer sur le bouton OK





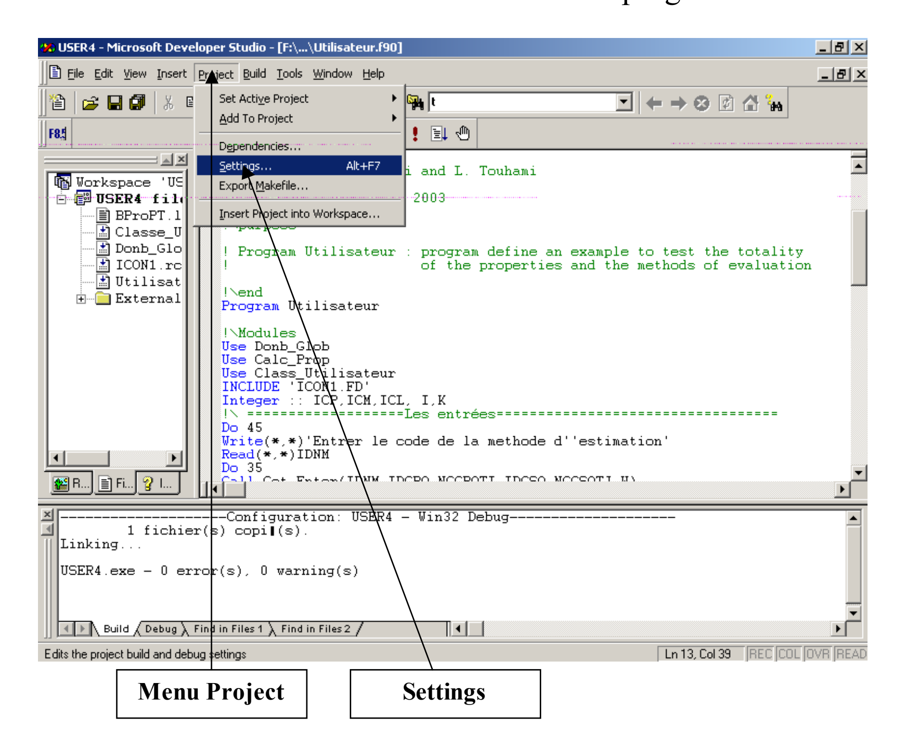
4. De *Tools* menu choisir *Option*. Une boite de dialogue va apparaître. Dans cette boite choisir *Directories* puis sélectionner *Include Files* de la case *Show Directories For*. Ajouter le chemin spécifiant le dossier contenant les fichiers de votre bibliothèque. Par exemple F:\TEST11\DOSSIER2\BPROPT\DEBUG.

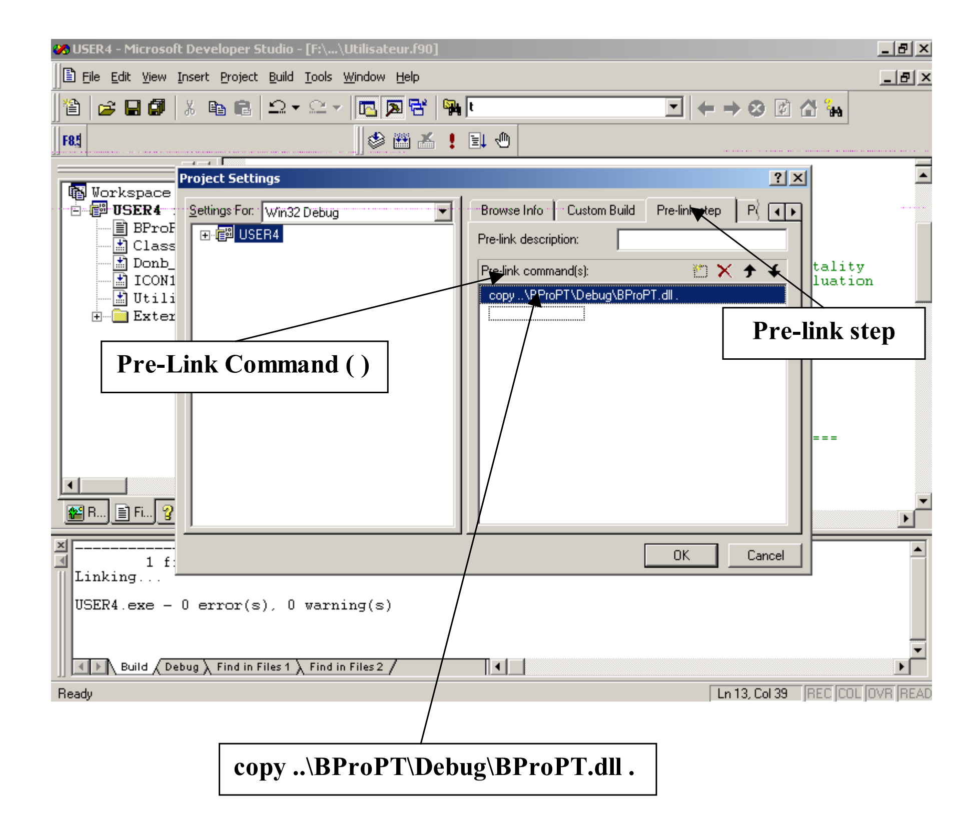




5. Il est à noter que le programme utilisateur nécessite le fichier BProPT.DLL durant l'exécution et pour cela il faut que vous ajouter ce dernier aux fichiers système ou bien de *Project Settings* menu choisir *Pre-Link step* puis ajouter l'expression « copy

..\BProPT\Debug\BProPT.dll . » à *Pre-Link Command ( )*, cette expression va copier le fichier BProPT.DLL au dossier contenant votre programme utilisateur.





6. Recompiler votre programme puis de *Build* menu sélectionner *Rebuild All*.

7. Exécuter votre programme.

IV.4-Programme utilisateur :

```
!\doc
! BProPT-F-9O: Physicals and Thermodynamics Properties library
! Object Oriented Fortran-90
!\copyright © 2003-2004   All rights reserved
! Laboratoire de Valorisation et Promotions des Ressources Sahariens (LVPRS)
! Équipe d'Analyse Fonctionnelle des Procédés
! Université de Ouargla
! BP 511 Route De Ghardaïa- Ouargla
! Alegria
! M. Saidat, M. Korichi and L. Touhami
! Version 1.09 October 2003
!\Purpose
! Program Utilisateur : Program define an example  to calculate Critical Temperature
! by Constantinou and Gani and Joback and Reid methods for propane.
!\end
Program Utilisateur
!\Modules
Use Donb_Glob
Use Calc_Prop
!\ ==================Les entrées================================
Write(*,*)  'Code de la propriété désirée a calculer?'
Read(*,*)  IDNP

Write(*,*) 'Code de la méthode d''estimation'
Read(*,*)  IDNM

Write(*,*)'Nombre de types des groupes de premier ordre'
Read(*,*)  NTGPO

Allocate(IDGPO(1:NTGPO))
Allocate(NCGPOTI(1:NTGPO))
```

```
Write(*,*)  'Nombres d''identifications des groupes  de premier ordre'
Do I = 1,NTGPO
Read(*,*)IDGPO(i)
End do
Write(*,*)  'Nombres de contributions des groupes  de premier  &
               Ordre de type(i)'
Do k = 1,NTGPO
Read(*,*)NCGPOTI(k)
End do
Select Case(IDNM)   ! Choix de la méthode d'estimation.
Case(1)                ! La  méthode de Constantinou et Gani.
Write(*,*)  'Entrer la valeur de W?'
Write(*,*)   '* 0: dans le cas de prédiction de premier ordre'
Write(*,*)   '* 1: dans le cas de prédiction de deuxième ordre'
Read(*,*) W
Select case(W)    ! Choix du niveau de prédiction.
  Case(0)          ! Niveau de premier ordre.
  Go to 5
  Case(1)          ! Niveau de deuxième ordre.
Write(*,*) 'Nombre de types des groupes de deuxième ordre'
Read(*,*)NTGSO
Allocate(IDGSO(1:NTGSO))
Allocate(NCGSOTJ(1:NTGSO))
Write(*,*)'Nombres d''identifications des groupes  de deuxième ordre'
Do i = 1,NTGSO
Read(*,*)IDGSO(i)
End do
Write(*,*) 'Nombres de contributions des groupes  de deuxième &
              Ordre de type(j)'
Do j = 1,NTGSO
Read(*,*)NCGSOTJ(j)
End do
5 End Select
Case(2)        ! La  méthode de Joback et Reid.
```

```
End Select
!\=================Le sous-programme de calcul====================
Call Cal_Prop(IDNP,IDNM,IDGPO,NCGPOTI,IDGSO,NCGSOTJ,NOP,W)

!\=========================Les sorties==========================
 ! La température critique.
Write(*,*) ' La valeur de la température critique est :'
Write(*,*)' Tc =', NOP, 'k'
End Program
==============================================================
Module Donb_Glob                    ! Module de  données basiques globales
Implicit none
Integer, parameter :: dp      =  selected_real_kind(13)
Integer, parameter :: rp      = dp     ! Current precision.
Real(rp) :: Tc                         ! Température critique.
Real(rp) :: Pc                         ! Pression critique.
Real(rp) :: Vc                         ! Volume critique.
Real(rp) :: Tb                         ! Température d'ébullition.
Real(rp) :: Tfp                        ! Température de fusion.
Real(rp) :: ESG                        ! Energie Standard de Gibbs
Real(rp) :: ESV                        ! Enthalpie Standard de Vaporisation
Real(rp) :: ESF                        ! Enthalpie standard de Formation
Real(rp) :: ESFU                       ! Enthalpie standard de fusion
Real(rp) :: VS                         ! Volume Molaire du liquide
Real(rp) :: Fa                         ! Facteur acentrique
Real(rp) :: Cp                         ! Capacité calorifique
Real(rp) :: VL                         ! Viscosité Liquide
Real(rp) :: MW                         ! Molecular Weight!
Real(rp) :: TW
Real(rp) :: T                          ! La température (k)
Real(rp) :: NOP                        ! Nom de la propriété
Integer :: IDNP                        ! Identification du Nom de la propriété
Integer :: IDNM                        ! Identification du Nom de la méthode
```

```
Integer :: NTGPO                          ! Nombre de type des groupes de premier ordre
Integer :: NTGSO                          ! Nombre de type des groupes de second ordre
Integer :: W                              ! Constante égale à '1' ou '0'
Integer :: CME                            ! Choix de la méthode d'estimation
                                          ! (méthode des interactions ou des contributions)
Integer :: NTA                            ! Nombre total des atomes
Integer :: NR                             ! Nombre de cycles
Integer :: CMP                                    ! Choix du modèle de prédiction
Integer, Dimension(:), Pointer :: NCGPOTI         ! Nombre des groupes de premier
                                                  ! ordre de  type (I)
Integer, Dimension(:), Pointer:: NCGSOTJ          ! Nombre des groupes de second
                                                  ! ordre de  type (J)
Integer, Dimension(:), Pointer:: IDGPO        ! Identification du groupe de premier ordre
Integer, Dimension(:), Pointer:: IDGSO        ! Identification du groupe de second ordre
End Module Donb_Glob
```

IV.4.1- Donnés :

1. par la méthode de Constantinou et Gani

Code de la propriété désirée à calculer ?

1

Code de la méthode d'estimation ?

1

Nombre de types de groupes de premier ordre ?

1

Nombre d'identification de groupes de premier ordre de type (i) ?

1

Nombre de contributions de groupes de premier ordre de type (i) ?

2

La valeur de W ?

0 : Dans le cas de prédiction de premier ordre

1 : Dans le cas de prédiction de deuxième ordre

Nombre de types de groupes de deuxième ordre?

1

Nombre d'identification de groupes de deuxième ordre de type (j) ?

16

Nombre de contributions de groupes de deuxième ordre de type (j) ?

1

2. Par la méthode de Joback et Reid

Code de la propriété désirée à calculer ?

1

Code de la méthode d'estimation ?

2

Nombre de types de groupes de premier ordre ?

1

Nombre d'identification de groupes de premier ordre de type (i) ?

1

Nombre de contributions de groupes de premier ordre de type (i) ?

2

IV.4.2- Résultats :

1. Méthode de Constantinou et Gani

La valeur de La température Critique Tc = 305.417 K.

2. Méthode de Joback et Reid

La valeur de La température Critique Tc = 401.954 K.

IV.5- Conclusion :

Dans ce chapitre et afin d'illustrer la fiabilité de la bibliothèque, on a essayé de tester les procédures des différentes méthodes de prédiction utilisées pour réaliser ce travail.

En plus on a essayé d'expliquer les étapes nécessaires pour lier la bibliothèque développée (bibliothèque sous forme des fichiers DLL et fichiers LIB) avec un programme utilisateur écrit en FORTRAN 90.

Conclusion

Conclusion générale

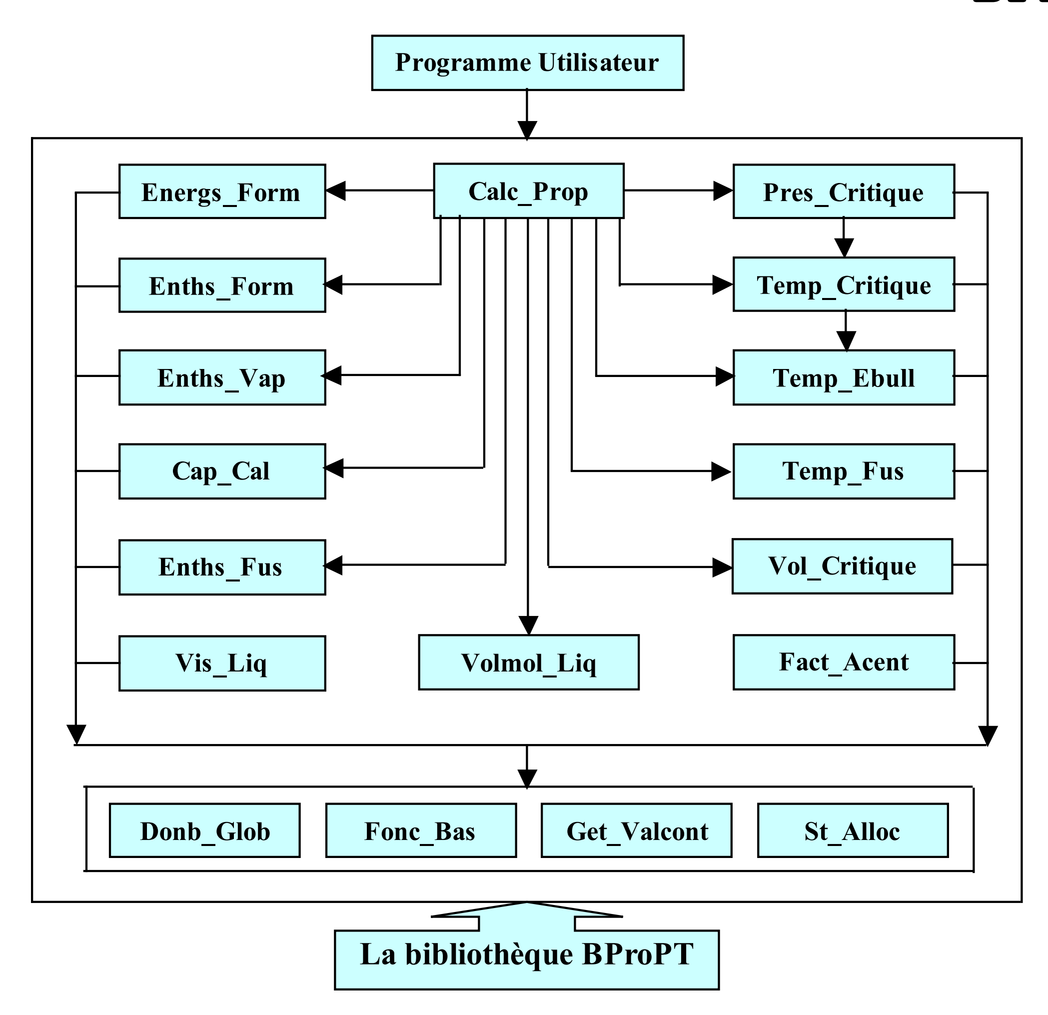
Une bibliothèque de propriétés physiques et thermodynamiques a été présentée dans ce mémoire. Cette bibliothèque est basée sur deux concepts, l'estimation des propriétés par la contribution des groupes et la programmation orientée objet.

Dans ce travail, les étapes développées en vue de l'obtention de cette bibliothèque sont :

1. Une étape d'énumération des techniques de prédiction des propriétés basées sur le concept de contribution des groupes et des groupes d'interaction:
   Choix des méthodes les plus connues et plus précises. Le choix rassemble les différents types de méthodes : additivé simple, additivé de plusieurs ordre, interaction des groupes, linéarité et non linéarité des modèles mathématique de prédiction et autre forme spécifique. Pour chaque type, un vecteur de groupes et de distribution indique respectivement le nombre, la nature et la valence des groupes fonctionnels existant dans la molécule a été définie. Ceci est très utile pour l'estimation des propriétés que ce soit la méthode de contribution des groupes, la méthode de contribution d'interaction des groupes et même les méthodes QSPR que n'a pas étudiées dans ce travail, et aussi offre la possibilité de l'intégrer avec d'autres programmes de simulation

2. Une programmation orientée objet afin de former une collection de classes selon le nombre des propriétés étudiées, de faciliter l'implémentation des procédures de calcul des propriétés et de séparer les différentes parties constituant la bibliothèque afin d'éviter la duplication d'écriture des sous-programmes et de fonctions communes.

Nous présentons dans la figure ci-dessous l'anatomie générale proposée de la bibliothèque des propriétés physiques et thermodynamiques.



Un certain nombre de perspectives se dégagent à l'issue de ce travail :

1. Intégration d'autre types de propriétés dans la bibliothèque développée :

   L'estimation des propriétés est une partie importante dans la conception des produits assistée par ordinateur. Pour élargir l'utilisation de cette bibliothèque, il est nécessaire d'introduire d'autre types de propriétés tels que les propriétés environnementales (coefficient du partage octanol/eau,…), propriétés chimiques (réactivité, corrosivité,…) et autres propriétés thermodynamiques (coefficient du partage, sélectivité, azéotropie,…).

2. Définir une interface entre cette bibliothèque et la bibliothèque ProPhy [serveur de propriétés du logiciel PROSIM] et la basse de données DIPPR.

3. Tester l'intégrité de cette bibliothèque avec un programme de simulation. Dans ce cas vérifier l'intégration avec un programme de Conception des Produits Assistée par Ordinateur par exemple.

4. Définir une interface standard de type CAPE OPEN, en vue de l'intégration avec d'autre simulateur.

Bibliographies

Bibliographies

[1] Constantinou, L. and Gani, R. (1996). "Molecular Structure Based Estimation Of Properties For Process Design". *Fluid Phase Equilibria*, 116, 75-86

[2] Joback, K. G., and Reid, R. C. (1987). "Estimation Of Pure-Component Properties from Group-Contributions". *Chem. Eng. Commun.,* 57, 233-243

[3] Constantinou, L. and Gani, R. (1994). "New Group-Contribution Method for The Estimation of Properties of Pure Organic Compounds". *AIChEJ , 10, 1697-1710.*

[4] Horvath, A. L. (1992). "Molecular Design : Chemical Generation From The Properties of Pure Organics Compounds". *Elsevier, Amsterdam, First edition.*

[5] Laminie, J. ET Pascal, F.(1994). "La Méthode des Eléments Finis en Fortran-90 Vers une Programmation Orientée Objet : I.Conception D'une Bibliothèque". *http :// www.math.u-psud.Fr /~ laminie/F90-Lib/Ve.*

[6] Delanoy, C. (2001). "*Programmeur en C++* ". *4ème Edition., Eyrolles Livre, Paris.*

[7] Jesse, L. et al.(1999). "C++ : Ressources d' Experts". *Campus Press, France.*

[8] Chrisment, C., Pujolle, G. et Zurfluh, G. "Bases de Données Orientées Objets". *Technique de L'ingénieur, Traite Informatique H3840.*

[9] Constantinou, L. and Gani, R. (1994). "Mémo UML (Unified Modeling Language)".

[10] Decyk, V. K., Norton, C. D. and Szymanski, B. K. "Introduction to Object Oriented Concepts Using Fortran90". *http :// www.cs.rpi.edu /~Szymanski / OOF90/ F90-Objects.html*

[11] Rumbaugh, J., Blaha, M., Premerlani, W., Eddy, F., and Lorenson, W. (1991). " Object Oriented Modeling and Design". *(Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ)*

[12] Decyk, V. K., Norton, C. D. and Szymanski, B. K. (1998). "How To Support Inheritance And Run-Time Polymorphism In Fortran90". *Computer physics Communications 11, 9-17.*

[13] Delanoy, C. (2001). "Programmeur en Fortran90". *4ème Edition., Eyrolles Livre, Paris.*

[14] Stroustrup, B. (1991). What is "Object-Oriented Programming". ? *AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, NJ 07974.*

[15] Gani, R. and O'connelli, J. P. (2001). "Properties and CAPE : From Present Uses to Future Challenges". *Comput. Chem. Eng*. 25, 3-14

[16] Gani, R. and Pistikoupouols, Efstratios. N (2002). "Property Modelling and Simulation for Product and Process Design.". *Fluid Phase Equilibria* 194-197, 43-59

[17] Lydrsen, A. L.(1955). "Estimation of Pure-Component Proprieties From Group Contribution" . *Rep., University Cool. Exp. Stn. Madison, WT.*

[18] Ambros, D. (1978). "Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Proprieties". *National physics Lab Report Chem.92, Middlesex, England.*

[19] Fedors, R. F. (1979). " A Method to Estimate Critical Volumes". *AIChEJ, 25, 202.*

[20] Klincewicz, K. M., et Reid, R. C.(1984). "Estimation of Critical properties With Group Contribution Method". *AIChEJ, 30, 137-142.*

[21] Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and POLING, B., E (2001). "The Properties of Gases and Liquids". *McGraw-Hill Book Comp., NY, Five edition.*

[22] Kurata, M. and ISIDA, S., I. (1955). "Theory of Normal Paraffin Liquids". *J. Chem. Phys. 23, 1126-1131.*

[23] Teja, A. S., Lee, D. J., Rosenthal, D. and Anselrn, M.(1990). "Correlation of the critical properties of Alkanes and Alcohols". *Fluid phase Equilibria 56,153-169.*

[24] Chein, H. T. (1995). "Group-Contribution Estimation of Critical Temperature With Only Chemical Structure". *Chem. Eng. Sci. 50, 3515-3520.*

[25] Crabtree, E. W. and El-halwagi, M., M. (1995). "Synthesis of Environmentally Acceptable Reactions". *AichE. Symp. Ser, Vol 90, N° 303, 117-127.*

[26] Joback, K. G. (1995). "Solvent Substitution for Pollution Prevention". *AichE. Symp. Ser, Vol 90, N° 303, 98-104.*

[27] Constantinou, L., Jacksland, C., Bagherpour, K., Gani, R. and Bogle, L.(1995). " Application of Group Contribution Approach to Tackle Environmentally-Related Problems". *AIChE. Symp. Ser, Vol 90, N° 303, 105-116.*

[28] Chen, F., Andersen, J. H., Tyle, H.(1993). "New Development of the UNIFAC Model for Environmental Application". *Chemosphere, 26, 1325-1354*.

[29] Hamad, A. A., Gubta, R. B. and El-halwagi, M. M.(1997). "Toxicity Of Organic Compounds : A Group Contribution Correlation For TLV-TWA Estimation". *Adv. Env.*

Res., 1(2), 243-252.

[30] Lewis, R. J. (1994). "Rapid Guide to Hazardous Chemicals in the Workplace". *3rd Edition, Van Nostrand Reinhold Company, NY.*

[31] Fredenslund, A., Gmehling, J., and Rasmussen, P.(1995). "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC". *Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands.*

[32] Yinghua, L., Peisheng, M., and Ping, L.(2002). "Estimation of Liquid Viscosity of pure Compound at Different Temperature by a Corresponding-States Group-Contribution Method". *Fluid Phase Equilibria, 198, 123-130.*

[33] Constantinou, L., Gani, R. and O'Connell, J. P. (1996). "Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using New Group Contribution Method ". *Fluid Phase Equilibria 103, 11-22.*

[34] Wilson, G. M. and Jasperson, L. V. (1995). "Critical Constants Tc and Pc Estimation Based on Zero , First and Second Order Methods". *Paper Given at AIChE Spring National Meeting February, New Orleans, La, USA,25-29.*

[35] Marrero, M. J. and Pardillo, F. E. (1999). "Estimation of Pure Compounds Properties Using Group-Interaction Contribution". *AIChEJ.,45, 615-621.*

[36] Wen, X. and Qiang, Y. (2001). "A New Group Contribution Method for Estimating Critical Properties of Organic Compounds". *Ind. Eng. Chem. Res., 40, 624-625.*

Annexes

Annexe 1 : Tableaux de Constantinou et Gani [3, 21, 33]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
CH3	1	CH2CL	40
CH2	2	CHCL	41
CH	3	CCL	42
C	4	CHCL2	43
CH2=CH	5	CCL2	44
CH=CH	6	CCL3	45
CH2=C	7	ACCL	46
CH=C	8	CH2NO2	47
C=C	9	CHNO2	4
CH2=C=CH	10	ACNO2	49
ACH	11	CH2SH	50
AC	12	I	51
ACCH3	13	BR	52
ACCH2	14	CH≡C	53
ACCH	15	C≡C	54
OH	16	CL-(C=C)	55
ACOH	17	ACF	56
CH3CO	18	HCON(CH2)2	57
CH2CO	19	CF3	58
CHO	20	CF2	59
CH3COO	21	CF	60
CH2COO	22	COO	61
HCOO	23	CCL2F	62
CH3O	24	HCCLF	63
CH2O	25	CCLF2	64
CH-O	26	F	65
FCH2O	27	CONH2	66
CH2NH2	28	CONHCH3	67
CHNH2	29	CONHCH2	68
CH3NH	30	CON(CH3)2	69
CH2NH	31	CONCH3CH2	70
CHNH	32	CON(CH2)2	71
CH3N	33	C2H5O2	72
CH2N	34	C2H4O2	73
ACNH2	35	CH3S	74
C5H4N	36	CH2S	75
C5H3N	37	CHS	76
CH2CN	38	C4H3S	77
COOH	39	C4H2S	78

Table 2 : Les groupes de deuxième ordre et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
(CH3)2CH	1	ACCOOH	23
(CH3)3C	2	CH3COOCH or CH3COOC	24
CH(CH3)CH(CH3)	3	COCH2COO, COCHCOO or COCCOO	25
CH(CH3)C(CH3)2	4	CO-O-CO	26
C(CH3)2C(CH3)2	5	CCOO	27
3-Membred ring	6	CHOH	28
4-Membred ring	7	COH	29
5-Membred ring	8	CHm(OH)Cn(OH) $n,m \in (0,2)$	30
6-Membred ring	9	CHm cyclic-OH $n,m \in (0,1)$	31
7-Membred ring	10	CHm(OH)CHn(NHp) $n,m,p \in (0,2)$	32
CHn=CHm-Cp=Ck $k,n,m,p \in (0,2)$	11	CHm(NH2)CHn(NH2) $n,m \in (0,2)$	33
CH3-CHm=CHn $n,m \in (0,2)$	12	CHm cyclic-NHp-CHn cyclic $n,m,p \in (0,2)$	34
CH2-CHm=CHn $n,m \in (0,2)$	13	CHm-O-CHn=CHp $n,m,p \in (0,2)$	35
CH-CHm=CHn or C-CHm=CHn $n,m \in (0,2)$	14	AC-O-CHm $m \in (0,3)$	36
CcyclicCm m>1	15	CHm cyclic-S-CHn cyclic $n,m \in (0,2)$	37
CH3CH3	16	CHm=CHn-F $n,m \in (0,2)$	38
CHCHO or CCHO	17	CHm=CHn-Br $n,m \in (0,2)$	39
CH3COCH2	18	CHm=CHn-I $n,m \in (0,2)$	40
CH3COCH or CH3COC	19	ACBr	41
Ccyclic=O	20	ACl	42
ACCHO	21	CHm(NH2)-COOH $m \in (0,2)$	43
CHCOOH or CCOOH	22		

Annexe 2 : Tableau de Joback et Reid [2]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes

Groupe	Code	Groupe	Code
Non-ring increments			
—CH3	1	**—O— (nonring)**	22
—CH2—	2	**—O— (ring)**	23
>CH—	3	**>C=O (nonring)**	24
>C<	4	**>C=O (ring)**	25
(=CH2)	5	**O=CH— (aldehyde)**	26
=C—	6	**—COOH (acid)**	27
=C<	7	**—COO— (ester)**	28
=C=	8	**=O (exept as above)**	29
CH	9	**Nitrogen increments**	
≡C—	10	**—NH2**	30
Ring-increments		**>NH (nonring)**	31
—CH2—	11	**>NH (ring)**	32
>CH—	12	**>N— (nonring)**	33
>C<	13	**—N= (nonring)**	34
□CH—	14	**—N= (ring)**	35
=C<	15	**=NH**	36
Halogen increments		**—CN**	37
—F	16	**—NO2**	38
—Cl	17	**Sulfur increments**	
—Br	18	**—SH**	39
—I	19	**—S— (nonring)**	40
Oxygen increments		**—S— (ring)**	41
—OH (alcohol)	20		
—OH (phenol)	21		

Annexe 3 : Tableaux de Marrero et Pardillo [35]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes

Groupe	Code	Groupe	Code
No-ring increments		**Oxygen increments**	
—CH3	1	**—OH (alcohol)**	20
—CH2—	2	**—OH (phenol)**	21
>CH—	3	**—O— (no-ring)**	22
>C<	4	**—O— (ring)**	23
=CH2	5	**>C=O (no-ring)**	24
=CH—	6	**>C=O (ring)**	25
=C<	7	**O=CH— (aldehyde)**	26
=C=	8	**—COOH (acid)**	27
□CH	9	**—COO— (ester)**	28
≡C—	10	**=O (except as above)**	29
Ring-increments		**Nitrogen increments**	
—CH2—	11	**—NH2**	30
>CH—	12	**>NH (no-ring)**	31
>C<	13	**>NH (ring)**	32
□CH—	14	**>N— (no-ring)**	33
=C<	15	**—N= (ring)**	34
Halogen increments		**—CN**	35
—F	16	**—NO2**	36
—Cl	17	**Sulfur increments**	
—Br	18	**—SH**	37
—I	19	**—S— (no-ring)**	38
		—S— (ring)	39

Table 2 : Les Interactions des groupes de premier ordre et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
Interaction with —CH3		—CH2/—Cl	39
Via single bond		—CH2/—Br	40
—CH3/—CH3	1	—CH2/—I	41
—CH3/—CH2—	2	—CH2/—OH (a)	42
—CH3/>CH—	3	—CH2/—O—	43
—CH3/>C<	4	—CH2/>C=O	44
—CH3/(=CH—)	5	—CH2/—CHO	45
—CH3/(=C<)	6	—CH2/—COOH	46
—CH3/≡C—	7	—CH2/—COO— (o)	47
—CH3/>CH— (r)	8	—CH2/—COO— (c)	48
—CH3/>C< (r)	9	—CH2/—NH2	49
—CH3/(=C< (r)	10	—CH2/>NH	50
—CH3/—F	11	—CH2/>N—	51
—CH3/—Cl	12	—CH2/—CN	52
—CH3/—Br	13	—CH2/—SH	53
—CH3/—I	14	—CH2/—S—	54
—CH3/—OH (a)	15	**Interaction with no ring**	
—CH3/—O—	16	**>CH— via single bond**	
—CH3/>C=O	17	—CH/>CH—	55
—CH3/—CHO	18	—CH/>C<	56
—CH3/—COOH	19	—CH/=CH—	57
—CH3/—COO— (o)	20	—CH/=C<	58
—CH3/—COO— (c)	21	—CH/>CH— (r)	59
—CH3/—NH2	22	—CH/=C< (r)	60
—CH3/>NH	23	—CH/—F	61
—CH3/>N—	24	—CH/—Cl	62
—CH3/—CN	25	—CH/—OH (a)	63
—CH3/—NO2	26	—CH/—O—	64
—CH3/—SH	27	—CH/>C=O	65
—CH3/—S—	28	—CH/—CHO	66
Interaction with no-ring		—CH/—COOH	67
—CH2— via single bond		—CH/—COO— (c)	68
—CH2/—CH2—	29	—CH/—NH2	69
—CH2/>CH—	30	—CH/>NH	70
—CH2/>C<	31	**Interaction with no-ring**	
—CH2/(=CH—)	32	**>C< via single bond**	
—CH2/(=C<)	33	>C</>C<	71
—CH2/≡C—	34	>C</=CH—	72
—CH2/>CH— (r)	35	>C</=C<	73
—CH2/>C< (r)	36	>C</>CH— (r)	74
—CH2/(=C< (r)	37	>C</=C< (r)	75
—CH2/—F	38	>C</—F	76

>C</—Cl	77
>C</—Br	78
>C</—OH (a)	79
>C</—O—	80
>C</>C=O	81
>C</—COOH	82
Interaction with no-ring =CH2 (via double bond)	
=CH2/=CH2	83
=CH2/=CH—	84
=CH2/=C<	85
=CH2/=C=	86
Interaction with no-ring =CH— (via double bond)	
=CH—/=CH—	87
=CH—/=C<	88
=CH—/=C=	89
=CH—/=CH—	90
=CH—/=C<	91
=CH—/≡C—	92
=CH—/=C< (r)	93
=CH—/—F	94
=CH—/—Cl	95
=CH—/—O—	96
=CH—/—CHO	97
=CH—/—COOH	98
=CH—/—COO— (o)	99
=CH—/—COO— (c)	100
=CH—/—CN	101
Interaction with no-ring =C< (via double bond)	
=C</=C<)	102
=C</=C=)	103
Interaction with no-ring =C< (via Simple bond)	
=C</=C<) (r)	104
=C</—F	105
=C</—Cl	106
Interaction with no-ring =C= (via triple bond)	
=C=/=O	107
Interaction with no-ring ≡CH (via triple bond)	
≡CH / ≡CH	108
Interaction with no-ring ≡CH (via triple bond)	
≡CH / ≡C–	109
Interaction with no-ring ≡C– (via triple bond)	
≡C– / ≡C–	110
Interaction with ring –CH2–(via single bond)	
–CH2–(r) / –CH2–(r)	111
–CH2–(r) / >CH–(r)	112
–CH2–(r) / >C<–(r)	113
–CH2–(r) / =CH–(r)	114
–CH2–(r) / =C<(r)	115
–CH2–(r) / –O–(r)	116
–CH2–(r) / >CO(r)	117
–CH2–(r) / >NH (r)	118
–CH2–(r) / –S–(r)	119
Interaction with ring >CH–(via single bond)	
>CH–(r) / >CH–(r)	120
>CH–(r) / >C< (r)	121
>CH–(r) / –O–(r)	122
>CH–(r) / >CH–(rr)	123
>CH–(r) / –OH (a)	124
>CH–(r) / >C< (r)	125
>CH–(r) / =C< (r)	126
>CH–(r) / >C< (rr)	127
>CH–(r) / / =C< (rr)	128
>CH–(r) / –F	129
Interaction with ring =CH–(via double bond)	
=CH–(r) / =CH–(r)	130
=CH–(r) / =C< (r)	131
=CH–(r) / =N–(r)	132

Interaction with ring =CH–(via single bond)		**=C< (r) / –COO– (c)**	154
		=C< (r) / –NH2	155
=CH–(r) / =CH–(r)	133	**=C< (r) / >NH**	156
=CH–(r) / =C< (r)	134	**=C< (r) / >NH–**	157
=CH–(r) / –O–(r)	135	**=C< (r) / –CN**	158
=CH–(r) / >NH (r)	136	**Interaction with Cl (via single bond)**	
=CH–(r) / =N–(r)	137		
=CH–(r) / –S–(r)	138	**Cl / >CO**	159
Interaction with ring =C< (via double bond)		**Interaction with –O– (via single bond)**	
=C< (r) / =C< (r)	139	**–O– / >CO**	160
=C< (r) / =N–(r)	140	**–O– (r) / =N– (r)**	161
Interaction with ring =C< (via single bond)		**Interaction with no-ring >CO (via single bond)**	
=C< (r) / =C< (r)	141	**>CO / >CO**	162
=C< (r) / –O–(r)	142	**Interaction with H (forming formaldehyde, formic acid, …)**	
=C< (r) / =N–(r)	143		
=C< (r) / =C< (rr)	144		
=C< (r) / –F	145	**–H / –CHO**	163
=C< (r) / –Cl	146	**–H / –COOH**	164
=C< (r) / –Br	147	**–H / –COO–**	165
=C< (r) / –I	148	**Interaction with no-ring –NH2 (via single bond)**	
=C< (r) / –OH (p)	149		
=C< (r) / –O–	150	**–NH2 / >NH**	166
=C< (r) / >CO	151	**Interaction with no-ring –S– (via single bond)**	
=C< (r) / –CHO	152		
=C< (r) / –COOH	153	**–S– / –S–**	167
=C< (r) / –COO– (c)	154		

Annexe 4 : Tableaux de Wilson et Jasperson [34]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes

Groupe	Code	Groupe	Code
H	1	**Br**	23
D	2	**Kr**	24
T	3	**Rb**	25
He	4	**Zr**	26
B	5	**Nb**	27
C	6	**Mo**	28
N	7	**Sn**	29
O	8	**Sb**	30
F	9	**Te**	31
Ne	10	**I**	32
Al	11	**Xe**	33
Si	12	**Cs**	34
P	13	**Hf**	35
S	14	**Ta**	36
Cl	15	**W**	37
Ar	16	**Re**	38
Ti	17	**Os**	39
V	18	**Hg**	40
Ga	19	**Bi**	41
Ge	20	**Rn**	42
As	21	**U**	43
Se	22		

Table 2 : Les groupes de deuxième ordre et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
—OH, C4 Or Less	1	**—COO—**	8
—OH, C5 Or More	2	**—CN**	9
—O—	3	**—NO2**	10
—NH2, >NH, >N—	4	**Organic Halides (Once/molecule)**	11
—CHO	5	**—SH, —S—, —SS—**	12
>CO	6	**Siloxane bond**	13
—COOH	7		

Annexe 5 : Tableaux de Wen et Qiang [36]

Table 1 : Group-Adjacent Atom Pair Structural Unit et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
–CH3 / –H	1	>C< / (=C<)R	37
–CH3 / >C<	2	>C< / –O–	38
–CH3 / = C<	3	>C< / –F	39
–CH3 / ≡C –	4	>C< / –Cl	40
–CH3 / (>C<)R	5	>C< / –Br	41
–CH3 / (=C<)R	6	=CH2 / =C<	42
–CH3 / –O–	7	=CH2 / =C=	43
–CH3 / –S–	8	=CH2 / (=C<)R	44
–CH3 / >N–	9	=CH– / >C<	45
–CH3 / =N–	10	=CH– / =C<	46
–CH3 / –NO2	11	=CH– / ≡C –	47
>CH2 / >C<	12	=CH– / =C=	48
>CH2 / = C<	13	=CH– / (>C<)R	49
>CH2 / ≡C –	14	=CH– / (=C<)R	50
>CH2 / (>C<)R	15	=CH– / –O–	51
>CH2 / (=C<)R	16	=CH– / –F	52
>CH2 / –O–	17	=CH– / –Cl	53
>CH2 / –S–	18	=C< / >C<	54
>CH2 / >N–	19	=C< / =C<	55
>CH2 / –F	20	=C< / ≡C –	56
>CH2 / –Cl	21	=C< / =C=	57
>CH2 / –Br	22	=C< / (=C<)R	58
>CH2 / –I	23	=C< / =O	59
>CH– / >C<	24	=C< / >N–	60
>CH– / =C<	25	=C< / –F	61
>CH– / ≡C –	26	=C< / –Cl	62
>CH– / (>C<)R	27	≡CH / ≡C –	63
>CH– / (=C<)R	28	≡C– / >C<	64
>CH– / –O–	29	≡C– / =C<	65
>CH– / >N–	30	≡C– / ≡C –	66
>CH– / –F	31	≡C– / (>C<)R	67
>CH– / –Cl	32	≡C– / (=C<)R	68
>C< / >C<	33	=C= / =C<	69
>C< / =C<	34	=C= / =O	70
>C< / ≡C –	35	=C= / =N–	71
>C< / (>C<)R	36	(>CH2)R / (>C<)R	72

(>CH2)R / (=C<)R	73	(=C<)R / (>N–)R	101
(>CH2)R / (–O–)R	74	(=C<)R / –F	102
(>CH2)R / (–S–)R	75	(=C<)R / –Cl	103
(>CH2)R / (>N–)R	76	(=C<)R / –Br	104
(>CH–)R / >C<	77	(=C<)R / –I	105
(>CH–)R / =C<	78	–CHO / –H	106
(>CH–)R / ≡C –	79	–CHO / >C<	107
(>CH–)R / (>C<)R	80	–CHO / =C<	108
(>CH–)R / (=C<)R	81	–CHO / (=C<)R	109
(>CH–)R / –O–	82	>CO / >C<	110
(>CH–)R / (–O–)R	83	>CO / (=C<)R	111
(>C<)R / >C<	84	–COOH / –H	112
(>C<)R / (>C<)R	85	–COOH / >C<	113
(>C<)R / –F	86	–COOH / =C<	114
(=CH–)R / (>C<)R	87	–COOH / (=C<)R	115
(=CH–)R / (=C<)R	88	–COO– / –H	116
(=CH–)R / (–O–)R	89	–COO– / >C<	117
(=CH–)R / (–S–)R	90	–COO– / =C<	118
(=CH–)R / (>N–)R	91	–COO– / (=C<)R	119
(=CH–)R / (=N–)R	92	>C2O3 / =C<	120
(=C<)R / >C<	93	>C2O3 / (=C<)R	121
(=C<)R / =C<	94	(>CO)R / (>C<)R	122
(=C<)R / ≡C –	95	–CN / –H	123
(=C<)R / (>C<)R	96	–CN / >C<	124
(=C<)R / (=C<)R	97	–CN / =C<	125
(=C<)R / –O–	98	–CN / ≡C–	126
(=C<)R / (–O–)R	99	–CN / (=C<)R	127
(=C<)R / >N–	100		

Table 2 : Group Structural Unit et leurs codes.

Groupe	Code	Groupe	Code
–OH	1	–NH2	8
–O–	2	>NH	9
(–O–)R	3	>N–	10
(–OH)AC	4	=N–	11
–SH	5	(>NH)R	12
–S–	6	(=N–)R	13
(–S–)R	7		

Annexe 6 : Tableau de CHEIN-HIUN TU [24]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes

Groupe	Code	Groupe	Code
–CH3	1	**—COOH**	21
–CH2—	2	**—COO—**	22
>CH—	3	**—NH2**	23
>C<	4	**—NH—**	24
=CH2	5	**>N—**	25
–CH—	6	**=N— (r)**	26
=C<	7	**—CN**	27
=C=	8	**—NO2**	28
–CH	9	**—NH— (r)**	29
≡C—	10	**—F**	30
—CH2— (r)	11	**—F (Perfluoro)**	31
>CH— (r)	12	**—F (A)**	32
>C< (r)	13	**—Cl**	33
–C— (r)	14	**—Cl (A)**	34
=C< (r)	15	**—Br**	35
—OH	16	**—I**	36
—OH (A)	17	**—S—**	37
—CHO	18	**—S— (r)**	38
—O—	19	**—SH**	39
—CO—	20	**—O— (r)**	40

Annexe 7 : Tableau de Elbro et al [21]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes.

Groupe	Code
CH3	1
CH2	2
CH	3
C	4
ACH	5
ACCH3	6
ACCH2	7
ACCH	8
ACC	9
CH2=	10
CH=	11
C=	12
CH2OH	13
CHOH	14
ACOH	15
CH3CO	16
CH2CO	17
CHCO	18
CHOH	19
CH3COO	20
CH2COO	21
CHCOO	22
COO	23
ACCOO	24
CH3O	25
CH2O	26
CHOH	27
COO	28
CH2Cl	29
CHCl	30
CCl	31
CHCl2	32
CCl3	33
ACCl	34
Si	35
SiO	36

Annexe 8 : Tableau de HAMAD, GUPTA et EL HALWAGI [29]

Table 1 : Les groupes de premier ordre et leurs codes.

Groupe	Code
CH3	1
CH2	2
CH2 (c)	3
CH2=	4
CH	5
CH=	6
CH (c)	7
CH= (c)	8
C	9
C=	10
C (c)	11
C=C	12
CH≡C	13
C≡C	14
OH	15
COOH	16
CHO	17
COO	18
HCOO	19
CO	20
O	21
O (c)	22
N	23
NH	24
NH2	25
NO2	26
CN	27
Cl	28
Br	29
ACH	30
AC	31
ACOH	32
ACCl	33
ACNH2	34
ACNO2	35

Annexe 9 : Manuel d'utilisation

Pour utiliser les sous-programmes de la bibliothèque des propriétés physiques et thermodynamiques (BProPT), l'utilisateur doit impérativement faire appel au sous-programme *Cal_Prop* par la déclaration du module (Calc_Prop) dont le rôle est conçu pour générer l'interface entre le programme utilisateur et la bibliothèque(BProPT)

I- Entête sous-programme *Cal_Prop* :

I.1- Signification des différentes variables :

I.1.a- Entête du sous-programme Cal_Prop :

Subroutine Cal_Prop(IDNP, IDNM, IDGPO, NCGPOTI, IDGSO, NCGSOTJ, NOP, W, CME, NTA, NR, CMP,T, MW, TB)

I.1.b- Signification des arguments de Cal_Prop :

IDNP : Entier décrit le code de la méthode utilisée pour estimer la propriété désirée. Chaque valeur à ce nombre correspondant à une propriété. Les valeurs de ce dernier s'étendent de 1 jusqu'à 13.

IDNM : Entier décrit le code de la propriété désirée à calculer. Chaque valeur à ce nombre correspondant à une méthode de prédiction. Les valeurs de ce nombre compris entre 1 à 7.

IDGPO : Vecteur dynamique contenant les numéros d'identification des groupes de premier ordre.

IDGSO : Vecteur dynamique contenant les numéros d'identification des groupes de deuxième ordre.

NCGPOTI : Vecteur dynamique contenant les nombres de contributions des groupes de premier ordre de type (i)

NCGSOTJ : Vecteur dynamique contenant les nombres de contributions des groupes de premier ordre de type (j)

NOP : Symbole désignant la propriété sélectionnée à calculer.

W : Entier décrit le choix du niveau de prédiction dans la méthode de Constantinou et Gani. Cet entier est égal à '0' dans le cas de prédiction de

premier ordre et '1' dans le cas de prédiction de deuxième ordre.

CME : Entier décrivant le choix de la méthode d'estimation. Les valeurs de ce nombre sont distribuées comme suite :

Dans la méthode de Marrero et Pardillo :

CME=1 est conçu pour la méthode de contribution des groupes.

CME =2 est conçu pour la méthode des interactions des groupes.

NTA : Entier décrivant le nombre total des atomes.

NR : Entier décrivant le nombre de cycles.

CMP : Entier décrivant le choix du modèle de prédiction. La distribution des valeurs de ce nombre est donnée comme suite :

Dans la méthode de Marrero et Pardillo :

CMP=1 est conçu pour le nouveau modèle.

CMP =2 est conçu pour le modèle de Joback et Reid.

Dans la méthode de Wen et Qiang :

CMP=1 est conçu pour un modèle n'est pas en besoin à TB.

CMP=2 est conçu pour un modèle est en besoin à TB.

Dans la méthode Chein-Hsiun Tu :

CMP=1 est conçu pour un modèle ne contient pas des groupes halogénés ou contient un seul type des groupes halogénés.

CMP=2 est conçu pour un modèle contient plusieurs types des groupes halogénés.

T : Flottant décrivant la température en kelvin.

MW : Le poids moléculaire.

TB : Le point d'ébullition.

II- Entête sous-programme *CAL_TW*:

II.1- Signification des différentes variables :

II.1.a- Entête du sous-programme *CAL_TW* :

**Subroutine CAL_TW(IDGA, IDGNA, IDGPOL, NCGATI, NCGNATJ,
TSNGPOL, TSPDC, TSADC, TSHAL, TSN, TW)**

II.1.b- Signification des arguments de *CAL_TW* :

IDGA : Vecteur dynamique contenant les numéros d'identification des groupes aromatique.

IDGNA : Vecteur dynamique contenant les numéros d'identification des groupes non aromatique.

IDGPOL : Vecteur dynamique contenant les numéros d'identification des groupes polaire.

NCGATI : Vecteur dynamique contenant les nombres de contributions des groupes aromatiques de type (i)

NCGNATJ : Vecteur dynamique contenant les nombres de contributions des groupes non aromatiques de type (j)

TSNGPOL : Test sur le nombre des groupes polaires.
TSNGPOL=0 dans le cas d'existence de '0' ou '1' groupe polaire.
TSNGPOL=1 dans le cas d'existence de plus d'un groupe polaire.

TSPDC : Test sur la polarité des composés.
TSPDC=0 dans le cas des composés non-polaires.
TSPDC=1 dans le cas des composés polaires

TSADC : Test sur l'aromaticité des composées.
TSADC=0 dans le cas des composés non aromatiques.
TSADC=1 dans le cas des composés aromatiques.

TSHAL : Test sur la totalité des groupes non polaires sont tous 'Cl ou Br' ou non.
TSHAL=0 les groupes non polaires ne sont pas tous 'Cl ou Br'
TSHAL=1 les groupes non polaires sont tous 'Cl ou Br'

TSN : Test sur les des groupes non polaires sont tous 'N' ou non.
TSN=0 les groupes non polaires ne sont pas tous 'N'.
TSN=1 les groupes non polaires ne sont pas tous 'N'.

TW : Le symbole de la propriété.

III- Liste des sous-programmes de la bibliothèque BProPT :

Les arguments d'entrée sont en caractère gras.

CAL_TW Calcul de TLV-TWA par la méthode de HGH.
CALL CAL_TW (**IDGA**, **IDGNA**, **IDGPOL**, **NCGATI**, **NCGNATJ**, **TSNGPOL**, **TSPDC**, **TSADC**, **TSHAL**, **TSN**, TW)

CG_Cap_Cal Calcul de la capacité calorifique par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Cap_Cal (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, **T**, CP, **W**)

CG_Energs_Form Calcul de l'énergie standard de formation par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Energs_Form (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, ESG, **W**)

CG_Enths_Form Calcul de l'enthalpie standard de formation par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Enths_Form (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, ESF, **W**)

CG_Enths_Vap Calcul de l'enthalpie de vaporisation par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Enths_Vap (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, ESV, **W**)

CG_Fact_Acent Calcul du facteur acentrique par la méthode de Constantinou et Gani.
CALL CG_Fact_Acent (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, FA, **W**)

CG_Pres_Critique Calcul de la pression critique par la méthode de Constantinou et Gani.
CALL CG_Pres_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, PC, **W**)

CG_Temp_Critique Calcul de la température critique par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Temp_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, TC, **W**)

CG_Temp_Ebull Calcul de la température d'ébullition par la méthode de Constantinou

	et Gani. CALL CG_Temp_Ebull (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, TB, **W**)
CG_Vol_Critique	Calcul du volume critique par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Vol_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, VC, **W**)
CG_Volmol_Liq	Calcul du volume molaire de liquide par la méthode de Constantinou et Gani. CALL CG_Volmol_Liq (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, Vs, **W**)
CT_Temp_Critique	Calcul de la température critique par la méthode de Chein-Hsiun Tu. CALL CT_Temp_Critique (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TC, **CMP**)
ELB_Volmol_Liq	Calcul du volume molaire de liquide par la méthode de Elbro et Al. CALL ELB_Volmol_Liq (**IDGPO**, **NCGPOTI**, Vs, **T**)
JR_Cap_Cal	Calcul de la capacité calorifique par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Cap_Cal (**IDGPO**, **NCGPOTI**, **T**, CP)
JR_Energs_Form	Calcul de l'énergie standard de formation par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Energs_Form (**IDGPO**, **NCGPOTI**, ESG)
JR_Enths_Form	Calcul de l'enthalpie standard de formation par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Enths_Form (**IDGPO**, **NCGPOTI**, ESF)
JR_Enths_Fus	Calcul de l'enthalpie de fusion par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Enths_Fus (**IDGPO**, **NCGPOTI**, ESFU)
JR_Enths_Vap	Calcul de l'enthalpie de vaporisation par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Enths_Vap (**IDGPO**, **NCGPOTI**, ESV)
JR_Pres_Critique	Calcul de la pression critique par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Pres_Critique(**IDGPO**, **NCGPOTI**, PC, **NTA**)
JR_Temp_Critique	Calcul de la température critique par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Temp_Critique (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TC)
JR_Temp_Ebull	Calcul de la température d'ébullition par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Temp_Ebull (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TB)
JR_Temp_Fus	Calcul de la température de fusion par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Temp_Fus (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TFP)
JR_Vis_Liq	Calcul de la viscosité liquide par la méthode de Joback et Reid. CALL JR_Vis_Liq (**IDGPO**, **NCGPOTI**, **T**, **MW**, VL)
JR_Vol_Critique	Calcul du volume critique par la méthode de Joback et Reid.

	CALL JR_Vol_Critique (**IDGPO**, **NCGPOTI**, VC)
MP_Pres_Critique	Calcul de la pression critique par la méthode de Marrero et Pardillo. CALL MP_Pres_Critique(**IDGPO**, **NCGPOTI**, PC, **CME**, **NTA**)
MP_Temp_Critique	Calcul de la température critique par la méthode Marrero et Pardillo. CALL MP_Temp_Critique (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TC, **CMP**, **CME**, **MW**)
MP_Temp_Ebull	Calcul de la température d'ébullition par la méthode Marrero et Pardillo. CALL MP_Temp_Ebull (**IDGPO**, **NCGPOTI**, TB, **CMP**, **CME**, **MW**)
MP_Vol_Critique	Calcul du volume critique par la méthode Marrero et Pardillo. CALL MP_Vol_Critique(**IDGPO**, **NCGPOTI**, VC, **CME**)
WJ_Pres_Critique	Calcul de la pression critique par la méthode Wilson et Jasperson. CALL WJ_Pres_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, PC, **NR**, **TB**)
WJ_Temp_Critique	Calcul de la température critique par la méthode Wilson et Jasperson. CALL WJ_Temp_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, TC, **TB**, **NR**)
WQ_Pres_Critique	Calcul de la pression critique par la méthode de Wen et Qiang. CALL WQ_Pres_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, PC)
WQ_Temp_Critique	Calcul de la température critique par la méthode de Wen et Qiang. CALL WQ_Temp_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, TC, **TB**, **CMP**)
WQ_Vol_Critique	Calcul du volume critique par la méthode de Wen et Qiang. CALL WQ_Vol_Critique (**IDGPO**, **IDGSO**, **NCGPOTI**, **NCGSOTJ**, VC)

III- Nomenclature général :

CP	La capacité calorifique.	J/mol.K
ESF	Enthalpie standard de Formation.	KJ/mol
ESFU	Enthalpie standard de fusion.	KJ/mol
ESG	Energie Standard de Gibbs.	KJ/mol

ESV	Enthalpie standard de vaporisation.	KJ/mol
FA	Le facteur acentrique.	adim.
PC	La pression critique.	Mpa
TB	La température d'ébullition.	K
TC	La température critique.	K
TFP	La température de fusion.	K
TW		ppm
VC	Le volume critique.	Cm^3/mol
VL	La viscosité Liquide.	$N.s/m^2$
Vs	Volume Molaire du liquide.	Cm^3/mol
T	La température	K

ملخص:
إن هذا العمل يهدف إلى إبراز الأهمية والطريقة المتبعة لتصميم مكتبة برامج تعمل لحساب الخصائص الفيزيائية والترموديناميكية، والهدف من هذه المكتبة نابع من الحاجة للعب أدوار أساسية تتمثل في عنصرين هامين هما:، الخدمة و النصيحة.
أما الأول فيعرف على أنه الحاجة إلى إيجاد حلول لمختلف مسائل التصميم والمحاكاة العددية ،في حين أن الثاني يتمثل في اختزال الحلول غير المناسبة.
إن الطريقة المتبعة لذلك تعتمد على عنصرين هامين هما: مفهوم المجموعات المساهمة والبرمجة باستعمال الأهداف الموجهة،في حين أن طريقة المجموعات المساهمة تعتمد في حساب الخصائص على جمع إسهامات المجموعات المكونة للجزيئة، من محاسن هذه الطريقة هو مجال استعمالها الواسع وسرعتها في حساب الخصائص، من جهة أخرى فإن طريقة البرمجة باستعمال الأهداف الموجهة تعتمد على وحدات أساسية تدعى أهداف ،من محاسن هذه الأخيرة قدرتها على تصميم برامج (مكتبات ،برمجيات) قابلة لإعادة الإستعمال وسهلة التسيير والصيانة.
الكلمات الدالة: مكتبات ،أهداف موجهة،المجموعات المساهمة، فورتران 90 .

Résumé :

Dans le cadre du présent travail, nous avons développé et réaliser une bibliothèque regroupant les procédures de calcul des propriétés physiques et thermodynamiques des corps purs. L'intérêt de développement de cette bibliothèque provient des besoins pour jouer des rôles essentiels se manifestant par les rôles de service et de conseil. Le rôle de service peut se jouer en cas des besoins pour résoudre les différents problèmes de conception et de simulation, alors que le rôle de conseil permet d'éliminer les solutions non efficaces au problème posé. La méthode de développement de cette bibliothèque est basée sur deux éléments principaux qui sont le concept de contributions des groupes et la structure de programmation orientée objet en tenant compte les possibilités du FORTARN90. Les méthodes de contributions de groupes sont des méthodes qui permettent de calculer les propriétés physiques et thermodynamiques des substances chimiques moyennant un calcul basant sur les contributions de chacun de groupes formant les molécules. Ces méthodes ont l'avantage de la prédiction rapide et du domaine d'utilisation large. D'autre coté, la méthode de programmation orientée objet est une méthode basée sur des entités principales appelées objets. Cette dernière a l'avantage de la création des programmes (Bibliothèques et Logiciels) réutilisables, facile à gérer et à maintenir.
Mots clés : Bibliothèque, Orientée objet, Contributions de groupes, FORTRAN 90.

Abstract :

This work highlight the interest and method used to develop a library to calculate physical and thermodynamic properties. Thus, the interest rises from the needs to play two essentials roles consisting of service and advise roles. The service role can be carried out to solve simulation and conception problems, whereas the advice role allows to eliminate non efficient solutions. The method of development is based on two main elements, are group contributions concept and object oriented programming method taking in account possibilities of FORTRAN 90. The group contributions method, in order to calculate properties is based on sum up of the group contributions constituting the molecule. These methods have the advantages of fast prediction and large using domain. In the other hand, object oriented programming method is known as a method based on main entities called objects. This method has the advantage to create reusable, easy to manage and to maintain programs (Libraries and Software)
Keywords : Libraries, Object oriented, Group contributions, FORTRAN 90.